



SÉRGIO MIGUEL FERREIRA JACINTO

VALIDAÇÃO DO SISTEMA ABSOLUTO PARA A DETERMINAÇÃO DA MASSA VOLÚMICA DE LÍQUIDOS

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Mecânica

Orientadora: Professora Doutora Helena Vítorovna Guitiss
Navas, Professora Auxiliar, FCT-UNL

Co-orientadora: Engenheira Isabel Pacheco Spohr, Instituto
Português da Qualidade

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Rui Fernando dos Santos Pereira Martins

Arguentes: Prof. Doutora Ana Sofia Leonardo Vilela de Matos
Doutora Maria Isabel Araújo Godinho

Vogais: Prof. Doutora Helena Vítorovna Guitiss Navas
Engenheira Isabel Pacheco Spohr



**FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro
2012**

VALIDAÇÃO DO SISTEMA ABSOLUTO PARA A DETERMINAÇÃO DA MASSA VOLÚMICA DE LÍQUIDOS

Copyright © 2012 Sérgio Miguel Ferreira Jacinto

Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho delimita uma das fases mais importantes da minha vida. Em retrospectiva posso afirmar que os anos de curso nem sempre foram fáceis, com fases menos boas e por vezes bastante penosas, que no entanto foram dissipadas pelos bons momentos e, acima de tudo, pelo objetivo alcançado. Hoje posso concluir com toda a certeza que, com empenho e dedicação, tudo é possível.

Em primeiro lugar, agradeço à minha Orientadora, Professora Doutora Helena Navas, pela sua disponibilidade para qualquer esclarecimento ou ajuda necessária. Mesmo com situações inesperadas, presenteou-me com soluções que superaram, sem dúvida, as expectativas.

Em segundo lugar, agradeço às minhas Orientadoras de estágio, Eng^a Isabel Spohr e Mestre Andreia Furtado, pela disponibilidade, paciência e auxílio em todas as situações adversas que surgiram, pela dedicação e oferta de possibilidades que, sem dúvida, me proporcionarão um futuro melhor.

Em terceiro lugar, agradeço profundamente à minha família pela paciência, auxílio e confiança prestada ao longo desta jornada, em especial aos meus pais pelo seu carinho e por me darem a oportunidade de um futuro melhor, sem nunca duvidarem de mim, nunca me deixando desistir, mesmo nos momentos mais difíceis.

Agradeço ao Instituto Português da Qualidade pela oportunidade e confiança depositada no meu trabalho.

Agradeço aos meus colegas e amigos de curso pelos bons momentos passados, pela amizade e camaradagem ao longo de toda esta fase, pois, em comunhão, tornaram tudo mais fácil.

Por último, mas sem menos importância, agradeço também aos meus colegas e amigos do Instituto Português da Qualidade, funcionários e estagiários, pelo apoio prestado e acima de tudo pelo bom ambiente e momentos que me proporcionaram.

RESUMO

A metrologia aplica-se a qualquer grandeza determinada. O rigor das dimensões de qualquer peça mecânica é fundamental, sendo que em nenhum processo de fabrico é possível obter as dimensões exatas previamente estabelecidas. Assim antes de qualquer processo de fabrico deve ser conhecida a grandeza do erro tolerável. Para evitar erros no processo de fabrico, deve existir um controlo orientado para o processo, evitando assim a rejeição de produtos fabricados que não respeitem as normas estabelecidas.

Na engenharia mecânica, desde a fase de projeto, passando pela precisão e exatidão do processo produtivo, até à manutenção de sistemas, a metrologia é fundamental para garantir a qualidade do serviço. No setor da metalomecânica, qualquer empresa necessita de rigor e exatidão na sua atividade. Assim o Instituto Português da Qualidade é a entidade responsável pela normalização, certificação e metrologia, disseminando a qualidade de produtos e serviços prestados em Portugal.

Após aquisição de uma nova célula de medição de massa volúmica de líquidos para substituir a já existente, desgastada devido à utilização e tempo de vida, foi necessário validar essa nova célula. Como tal foi proposta, pelo Laboratório de Propriedade de Líquidos do IPQ, uma oportunidade para a Dissertação de Mestrado, da qual fez parte um estágio, no sentido de testar, analisar e validar a nova célula de medição, para posterior substituição da antiga.

Para testar a nova célula, foram efetuados um conjunto de ensaios experimentais com recurso a vários instrumentos de medição, cuja validade de utilização teve de ser comprovada por calibração.

Após os ensaios, os resultados obtidos foram analisados, comparando valores entre ambas as células e valores de laboratórios internacionais, e, posteriormente, com recurso a análise estatística das incertezas de medição, a nova célula de medição da massa volúmica de líquidos foi efetivamente validada.

Palavras-chave:

Massa volúmica; Pesagem hidrostática; Padrão de medição; Condição de referência; Incerteza; Calibração.

ABSTRACT

The metrology applies to any particular quantity determined. The accuracy of the dimensions of any mechanical part is critical, and none manufacturing process is possible to get the exact dimensions previously established. So before any manufacturing process the greatness of tolerable error must be known. To avoid errors in the manufacturing process, there must exist a control-oriented process, thus avoiding rejection of manufactured products that do not meet established standards.

In mechanical engineering, from initial design phase, through the precision and accuracy of the production process, to systems maintenance, metrology is critical to ensuring the quality of service. In the metal mechanics industrial sector, any company needs rigor and accuracy in its activity. Thus the Portuguese Institute of Quality is responsible for standardization, metrology and certification, disseminating the quality of products and services in Portugal.

After acquisition of a new fluid density measuring cell to replace the existing one, worn due to use and lifetime, it was necessary to validate this new cell. As such it was proposed by the Laboratory of Fluid Property of IPQ, an opportunity for the Masters Dissertation, which was part of an internship in order to test, analyze and validate the new measuring cell for subsequent replacement of the old.

To validate the new cell were carried out a series of experimental tests using various measuring instruments whose validity of use had to be validated by calibration.

After the tests, the results obtained were analyzed by comparing values between both cells and values of international laboratories, and thereafter using statistical analysis of measurement uncertainties, the new cell for measuring the density of liquids has actually been validated.

Keywords:

Density; Hydrostatic weighing; Standard object; Reference condition; Uncertainty; Calibration.

ÍNDICE DE MATÉRIAS

AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
ÍNDICE DE MATÉRIAS	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ABREVIATURAS	xvii
SIMBOLOGIA	xix
I. INTRODUÇÃO	1
1.1. ENQUADRAMENTO E OBJETIVOS	1
1.2. ESTRUTURA DA TESE	1
1.3. QUALIDADE NA HISTÓRIA.....	2
1.3.1. Qualidade: objetivo e a sua importância.....	3
1.4. ESTRUTURA DA QUALIDADE EM PORTUGAL	3
1.4.1. Sistema Português da Qualidade.....	3
1.4.2. Instituto Português da Qualidade	4
1.4.3. Subsistemas do SPQ	5
1.5. METROLOGIA EM PORTUGAL	9
1.5.1. Da formação do Estado ao Sistema Métrico Decimal.....	9
1.5.2. Os Primeiros pesos e medidas	9
1.5.3. A aferição dos pesos e balanças da cidade de Lisboa (1460-1852)	10
1.5.4. As Reformas Manuelina e de D. Sebastião	10
1.5.5. A Convenção do Metro.....	11
1.5.6. Laboratório Central de Metrologia.....	11
1.5.6.1. Metrologia Legal	12
1.5.6.2. Domínios de atividade	12
1.5.6.3. Museu da Metrologia	17
1.6. SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES.....	18
1.6.1. Unidades SI de Base.....	20
II. TEORIA E METODOLOGIA	22
2.1. INTRODUÇÃO	22
2.2. MASSA VOLÚMICA	22
2.2.1. Densidade e massa volúmica	23

2.2.2.	Métodos de determinação da massa volúmica de líquidos	24
2.2.3.	Padrões de massa volúmica	26
2.3.	PESAGEM HIDROSTÁTICA	29
2.3.1.	Determinação da massa volúmica de líquidos por pesagem hidrostática	29
2.3.1.1.	Pesagem no ar	29
2.3.1.2.	Pesagem no líquido	33
2.4.	CONDIÇÕES DE REFERÊNCIA	35
2.5.	MASSA VOLÚMICA DO AR	36
2.5.1.	Massa molar do ar seco	37
2.5.2.	Fator de compressibilidade	37
2.5.3.	Fração molar de vapor de água, x_v	38
2.5.4.	Fator de fugacidade	39
2.5.5.	Pressão de vapor na saturação p_{sv}	39
2.6.	MASSA VOLÚMICA DA ÁGUA	39
2.7.	ESFERA DE SILÍCIO	40
2.8.	ESTIMATIVA DA INCERTEZA	42
2.8.1.	Conceitos Básicos	45
2.8.2.	Medição	46
2.8.3.	Quantificação das componentes de incerteza	47
2.8.4.	Incerteza padrão da estimativa da grandeza de saída	51
2.8.5.	Incerteza de medição expandida	52
III.	MÉTODO EXPERIMENTAL	55
3.1.	SISTEMA DE MEDIÇÃO DE MASSA VOLÚMICA DE LÍQUIDOS	55
3.1.1.	Instrumentos de medição, padrões de referência e acessórios utilizados	55
3.1.2.	Limpeza dos componentes do sistema	58
3.2.	CARACTERIZAÇÃO DO PADRÃO DE MASSA VOLÚMICA	58
3.2.1.	Volume da esfera de silício	58
3.2.2.	Massa da esfera de silício	58
3.3.	CALIBRAÇÃO DA BALANÇA	59
3.3.1.	Calibração da balança com padrões de massa internos	59
3.3.2.	Calibração da balança com padrões de massa externos	59
3.3.3.	Líquidos em estudo	61
3.4.	CALIBRAÇÃO DO BANHO TERMORREGULADO	62
3.5.	PROCEDIMENTO DE PESAGEM HIDROSTÁTICA	63
3.6.	DENSÍMETRO DE TUBO VIBRANTE	67
IV.	RESULTADOS	69
4.1.	PARÂMETROS DA ESFERA DE SILÍCIO	69
4.1.1.	Determinação da massa da esfera	70
4.1.2.	Determinação do volume da esfera	71
4.1.2.1.	Massa Volúmica das massas de referência	73
4.1.2.2.	Massa volúmica da água pela fórmula de Thiesen	73

4.1.2.3.	Massa da esfera no líquido	73
4.2.	MASSA VOLÚMICA	74
4.2.1.	Determinação da massa volúmica da água	74
4.2.2.	Determinação da massa volúmica do tetracloroetileno	76
V.	DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	81
5.1.	PARÂMETROS DA ESFERA DE SILÍCIO	81
5.2.	MASSA VOLÚMICA DE LÍQUIDOS	81
A.	Água ultrapura	81
5.3.	PERSPETIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	83
VI.	CONCLUSÕES	85
	BIBLIOGRAFIA.....	86

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. 1 - A: Peso de meia arroba em granito; B: Medidas para cereais; C: Balança de conferências da Confraria de Santo Eloy construída em 1782; D: Peso padrão, da Confraria de Santo Eloy.	10
Figura 1. 2 - A: Marco padrão; B: Cópia concelhia do marco-padrão Manuelino; C: Medida de D. Sebastião para volume de secos; D: Padrão de volume, de líquidos, da coleção da reforma de D. Sebastião.	10
Figura 1. 3 - A: Realização prática da definição do metro; B: Laser He-Ne estabilizado; C: Realização prática da definição do radiano.	13
Figura 1. 4 - A: Lâmpada padrão do LFR; B: Banco de ensaio para o registo do diagrama de radiação de antenas.	13
Figura 1. 5 - A: Instalação de preparação gravimétrica; B: Equipamento de certificação; C: equipamento de geração dinâmica.	14
Figura 1. 6 - A: Padrão nacional da massa, cópia n.º 69 do protótipo internacional; B: Balança manométrica, padrão do Laboratório de Pressão do IPQ; C: Padrão de força de 100 kN e 1 MN; D: Padrão de força de 5 kN.	14
Figura 1. 7 - A: Sistema de calibração de hidrómetros; B: Medição da tensão superficial de líquidos; C: Certificação da massa volúmica de líquidos.	15
Figura 1. 8 - A: Célula para a realização do ponto triplo da água; B: Realização do ponto triplo do argon; C: Forno com o ponto de congelação do cobre.	15
Figura 1. 9 - A: Osciladores-padrão de cézio; B: Unidade de receção, monitorização, transferência e emissão de sinais.	16
Figura 1. 10 - A: Laboratório de pequenos volumes; B: Laboratório de grandes volumes.	16
Figura 1. 11 - Instrumentos de medição do Laboratório de Eletricidade do IPQ.	17
Figura 1. 12 - Instrumentos de medição do Laboratório de Vibrações do IPQ.	17
Figura 1. 13 - Organização da convenção do metro. Fonte, BIPM (1998).	19
Figura 2. 1 - Picnómetros A: Líquidos; B: Sólidos.	25
Figura 2. 2 - A: Vários tipos de hidrómetros; B: Esquema do equilíbrio das forças ascendentes e descendentes a atuar num hidrómetro que flutua livremente num líquido.	25
Figura 2. 3 - Densímetro de tubo vibrante DMA 5 000 da Anton Paar, padrão do LPL-IPQ.	26
Figura 2. 4 - A: Balança hidrostática do tipo idealizado por Arquimedes; B: Balança hidrostática utilizada no <i>Physikalisch-Technische Bundesanstalt</i> (PTB).	26
Figura 2. 5 - Representação esquemática da pesagem no ar; A: Pesagem da esfera padrão; B: Pesagem das massas padrão.	30
Figura 2. 6 - Representação esquemática das forças atuantes na esfera padrão (A) e numa massa padrão de referência (B) quando pesadas no prato da balança.	31
Figura 2. 7 - Representação esquemática da pesagem da esfera padrão dentro do líquido em ensaio; A: Pesagem da esfera no líquido; B: Pesagem das massas padrão para esfera no líquido (método de substituição).	33
Figura 2. 8 - Representação esquemática das forças atuantes na esfera padrão (A) e numa massa padrão de referência (B) aquando da pesagem da esfera no líquido.	34
Figura 2. 9 - Esfera de silício padrão de volume do LPL-IPQ.	40
Figura 2. 10 - Incerteza no resultado da medição.	43
Figura 2. 11 - Organigrama representativo para a avaliação da incerteza de medição.	44
Figura 2. 12 - Distribuição normal.	50
Figura 2. 13 - Distribuição retangular.	50
Figura 2. 14 - Distribuição triangular.	51

Figura 3. 1 - Esquema da montagem com nova célula de medição; A: Com balança conectada; B: sem balança conectada 57

Figura 3. 2 - Células de medição; A: Antiga; B: Nova..... 57

Figura 3. 3 - A: Imagem do processo de pesagem da esfera no prato da balança; B: Imagem do suporte metálico utilizado para a determinação da massa da esfera no interior do líquido em estudo; C: Imagem do processo de pesagem das massas padrão de referência no prato da balança. 59

Figura 3. 4 - Esfera de silício, padrão de volume do LPL-IQP, no interior da célula antiga. 63

Figura 3. 5 – Imagem do processo de determinação da massa da esfera no interior do líquido em análise; A: Esfera assente no suporte; B: Esfera não assente no suporte..... 64

Figura 3. 6 - Menu principal do *Software LabView 8.6* da *National Instruments*. 65

Figura 3. 7 – Menu do método direto do *software* de aquisição de dados e manipulação do elevador de suporte da esfera padrão. 65

Figura 3. 8 – Menu do método de substituição do *software* de aquisição de dados e manipulação do elevador de suporte da esfera padrão..... 67

Figura 4. 1 - Células de medição; A: Antiga; B: Nova..... 69

Figura 4. 2 - Valores da massa da esfera de silício e a sua incerteza expandida determinados pelo LPL-IPQ, LMA-IPQ e PTB. 71

Figura 4. 3 - Valores do volume da esfera de silício e a sua incerteza associada determinados pelo LPL-IPQ, LMA-IPQ e pelo PTB. 72

Figura 4. 4 - Massa volúmica da água ultrapura determinada pelo método de pesagem hidrostática (MD e MS) e por densimetria de tubo vibrante (DTV). 76

Figura 4. 5 - Massa volúmica do tetracloroetileno a 5 °C determinada pelo método de pesagem hidrostática (PH), na célula nova, e por densimetria de tubo vibrante (DTV)..... 78

Figura 4. 6 - Massa volúmica do tetracloroetileno a 20°C determinada pelo método de pesagem hidrostática (PH) e por densimetria de tubo vibrante (DTV). 78

Figura 4. 7 - Massa volúmica do tetracloroetileno a 60 °C determinada pelo método de pesagem hidrostática (PH) e por densimetria de tubo vibrante (DTV). 79

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. 1 - Características das grandezas do Sistema Internacional.....	21
Tabela 2. 1 - Características dos cristais de silício	41
Tabela 2. 2 - Fator de expansão em função do nível de confiança	53
Tabela 2. 3 - Graus de liberdade efetivos para certos valores de fator de expansão.	53
Tabela 3. 1 - Resumo das caraterísticas dos instrumentos de medição utilizados no sistema absoluto de determinação de massa volúmica de líquidos do IPQ.	56
Tabela 3.2 - Resumo das características dos padrões de referência utilizados no sistema absoluto de determinação de massa volúmica de líquidos do IPQ.	56
Tabela 3.3 – Resumo das caraterísticas dos acessórios utilizados no sistema absoluto de determinação de massa volúmica de líquidos do IPQ.	56
Tabela 3. 4 - Características dos líquidos em estudo.	61
Tabela 4. 1 - Massa volúmica do ar (ρ_{a1}) nos ensaios de determinação da massa da esfera no ar (m_s).	70
Tabela 4. 2 - Valores de massa da esfera determinados no LPL-IPQ, LMA-IPQ e no PTB.	70
Tabela 4. 3 - Volume da esfera às condições de referência ($t_0 = 20\text{ °C}$ e $p_0 = 1013,25\text{ hPa}$) (V_{kt0}, p_0) determinado pelo método direto, e pelo método de substituição por minoração (W_{134g}) e por majoração (W_{133g}).	72
Tabela 4. 4 - Valores de volume da esfera determinados no LPL-IPQ, LMA-IPQ e no PTB às condições de referência ($t_0 = 20\text{ °C}$ e $p_0 = 1013,25\text{ hPa}$)	72
Tabela 4. 5 - Massa volúmica da água a 20 °C calculada pela fórmula de Thiesen para a temperatura de ensaio.	73
Tabela 4. 6 - Massa da esfera no líquido na célula antiga para água ultrapura.	74
Tabela 4. 7 - Resumo dos resultados da massa volúmica da água ultrapura determinados por pesagem hidrostática com a célula antiga e por densimetria de tubo vibrante a 20 °C	75
Tabela 4. 8 - Resumo dos resultados da massa volúmica da água ultrapura determinados por pesagem hidrostática com a célula nova e por densimetria de tubo vibrante a 20 °C	75
Tabela 4. 9 - Resumo dos resultados da massa volúmica do tetracloroetileno determinados por pesagem hidrostática pelo método de substituição na célula nova e por densimetria de tubo vibrante a 5 °C , 20 °C e a 60 °C	77
Tabela 4. 10 - Resumo dos resultados obtidos por pesagem hidrostática e por densimetria de tubo vibrante.....	80

ABREVIATURAS

ANOVA	Análise de Variância
BIPM	<i>Bureau International des Poids et Mesures</i>
CCEM	Comité Consultivo de Eletricidade e Magnetismo
CCM	Comité Consultivo para as Massas e as Grandezas Derivadas
CCPR	Comité Consultivo de Fotometria e Radiometria
CCQM	Comité Consultivo para a Quantidade de Matéria
CCRI	Comité Consultivo de Radiações Ionizantes
CCT	Comité Consultivo de Termometria
CCTF	Comité Consultivo de Tempos de Frequência
CCU	Comité Consultivo das Unidades
CEN	<i>European Committee for Standardization</i>
CENELEC	<i>European Committee for Electrotechnical Standardization</i>
CERTIF	Associação para a Certificação de Produtos
CGPM	Conferência Geral dos Pesos e Medidas
CIPM	Comité Internacional de Pesos e Medidas
CSIRO	<i>Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation</i>
DRE	Direções Regionais do Ministério da Economia
EA	<i>European Cooperation for Accreditation</i>
GUM	Guia Para a Expressão da Incerteza na Medição
IAF	<i>International Accreditation Forum</i>
IEC	<i>International Electrotechnical Commission</i>
ILAC	<i>International Laboratory Accreditation Cooperation</i>

IPAC	Instituto Português de Acreditação, I.P.
IPQ	Instituto Português da Qualidade
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
ITS	Escala Internacional de Temperatura
JUSE	<i>Union of Japanese Scientists and Engineers</i>
LCM	Laboratório Central de Metrologia
LMA	Laboratório de Massa
LPL	Laboratório de Propriedade de Líquidos
MRC	Materiais de Referência Certificados
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NPL	<i>National Physical Laboratory</i>
OIML	<i>International Organization for Legal Metrology</i>
ONA	Organismo Nacional de Acreditação
ONM	Organismo Nacional de Metrologia
ONN	Organismo Nacional de Normalização
ONS	Organismos de Normalização Sectorial
OVM	Organismos de Verificação Metrológica
PTB	<i>Physikalisch-Technische Bundesanstalt</i>
SMM	Serviços Municipais de Metrologia
SPQ	Sistema Português da Qualidade
TAI	Tempo Atómico Internacional
UTC	Tempo Universal Coordenado
VIM	Vocabulário Internacional de Metrologia
XRCD	Raio-X para a Massa Volúmica de Cristais

SIMBOLOGIA

$\Delta I_{convencional}$	Valor convencional médio da diferença entre as massas da esfera e das massas padrão
x_i	Média aritmética dos valores individualmente observados
ΔI	Valor aparente médio da diferença entre as massas da esfera e das massas padrão
I_s	Força de impulsão da esfera
I_w	Força de impulsão das massas padrão de referência
L_0	Comprimento inicial
M_a	Massa molar do ar húmido
M_v	Massa molar da água
N_A	Constante de Avogadro
P_s	Força gravítica da esfera
P_w	Força gravítica das massas padrão de referência
V_k	Volume da esfera às condições de referência
t_0, p_0	Volume da esfera à temperatura alvo
V_{k0}	Volume da esfera
V_s	Volume das massas padrão de referência
V_w	Volume inicial
V_0	Massa aparente da esfera no ar
W_{sa}	Massa aparente da esfera imersa no líquido
W_{sl}	Massa aparente das massas padrão de referência que são colocadas no prato da balança, equivalentes à massa da esfera
W_w	Grandezas de entrada
X_i	Coeficiente de sensibilidade
c_i	Fator de compressibilidade da esfera
k_k	Compressibilidade isotérmica do líquido
$k_{liquido}$	Massa convencional da esfera no ar
$m_{c_{sa}}$	Massa nominal das massas de referência
m_{wN}	Massa convencional do corpo
m_c	Massa da esfera no ar
m_{sa}	Massa da esfera no líquido
m_{sl}	Massa das massas padrão de referência
m_w	Massa das massas de referência equivalente à massa da esfera no líquido
m_{wl}	Pressão de vapor de água na saturação
p_{sv}	Pressão atmosférica de referência (1013,25 hPa)
p_0	Variância agrupada
s_p^2	Variância experimental
$s^2(x_i)$	Temperatura do líquido
t_L	Temperatura da água
t_a	Temperatura do “ponto de orvalho”
t_{po}	Temperatura de referência
t_0	Incerteza padrão combinada
u_c	Incerteza padrão da estimativa da grandeza de saída
u_y	Graus de liberdade efetivos
u^2	
v_{ef}	

v_i	Graus de liberdade
x_{CO_2}	Fração molar de dióxido de carbono no ambiente
x_i	Estimativas das grandezas de entrada
x_{sv}	Fração molar de vapor de água no ar húmido saturado
x_v	Fração molar de vapor de água
α_v	Coeficiente de expansão volumétrico
$\gamma_{líquido}$	Coeficiente de expansão térmico do líquido
ρ_L	Massa volúmica do líquido
ρ_a	Massa volúmica do ar
ρ_{a1}	Massa volúmica do ar na altura da pesagem do corpo no ar
ρ_{a2}	Massa volúmica do ar durante a peagem da esfera imersa no líquido
ρ_m	Massa volúmica do corpo
ρ_w	Massa volúmica das massas padrão de referência
ρ_0	Massa volúmica da matéria de referência
ρ_{0ar}	Massa volúmica padrão do ar
ΔI	Valor aparente da diferença entre as massas da esfera e das massas padrão
ΔL	Variação do comprimento
ΔT	Variação da temperatura
ΔV	Variação do volume
M	Massa molar
R	Constante universal dos gases ideais
T	Temperatura absoluta do ar
U	Incerteza expandida
V	Volume de uma substância
W	Massa aparente do corpo, ou massa de indicação
Y	Mensuranda
Z	Fator de compressibilidade
a	Distância entre unidades celulares
d	Densidade
f	Fator de fugacidade
g	Aceleração gravítica
h	Humidade relativa
k	Fator de expansão
m	Massa real do corpo, massa de uma substância ou simplesmente massa
n	Quantidade de substância
p	Pressão atmosférica no momento do ensaio
s	Desvio-padrão experimental
t	Temperatura do ar
$u(x_i)$	Incertezas-padrão associadas
$u(y)$	Incerteza padrão associada à estimativa da grandeza de saída
y	Estimativa da grandeza de saída
α	Coeficiente de expansão térmica
ρ	Massa volúmica
ρ_{t_0, p_0}	Massa volúmica do líquido às condições de referência

I. INTRODUÇÃO

1.1. ENQUADRAMENTO E OBJETIVOS

Este trabalho tem como principal objetivo validar uma nova célula de medição da grandeza de massa volúmica de líquidos, adquirida pelo Instituto Português da Qualidade, a ser utilizada no Laboratório de Propriedade de Líquidos. Esta nova célula foi adquirida com o objetivo de substituir uma célula antiga, já existente, visto esta já se encontrar algo desgastada e danificada devido à sua utilização.

Para validação desta nova célula de medição, serão efetuados vários ensaios com ambas as células, de forma a comparar os valores obtidos, que, através de tratamento estatístico, se comprovará a validação da mesma.

Para tal serão utilizados diversos instrumentos de medição, alguns previamente calibrados, outros que serão calibrados no decorrer do processo, com a finalidade de validar os resultados das medições obtidas com recurso aos mesmos. Será também utilizado o programa *LabView* para aquisição de certos dados fornecidos pelos instrumentos.

Neste sentido foi proposto um estágio com a finalidade de elaboração da Dissertação de Mestrado em engenharia mecânica, a decorrer no Instituto Português da Qualidade, no Domínio de Propriedade de Líquidos.

1.2. ESTRUTURA DA TESE

Esta dissertação contém seis capítulos que se dividem em vários e subcapítulos, que por sua vez se dividem em várias secções.

O primeiro é o presente capítulo onde, além deste subcapítulo existe também uma descrição da importância da qualidade e como se foi desenvolvendo ao longo da história. É também abordada a importância da metrologia, o seu funcionamento e a sua estrutura a nível nacional e internacional.

O segundo capítulo apresenta a teoria utilizada em todo o processo experimental, de forma a serem explícitos os procedimentos a seguir para os cálculos e a obtenção de resultados. Aborda também as considerações importantes e a metodologia para a determinação do objetivo, o cálculo da massa volúmica de líquidos. Além disto é ainda feita uma abordagem ao método a seguir para o cálculo de incertezas de forma a validar os resultados obtidos.

O terceiro capítulo explica o procedimento experimental a seguir nos ensaios, bem como o funcionamento do programa a ser utilizado na obtenção dos valores medidos. Descreve o procedimento para a calibração dos instrumentos utilizados, bem como toda a instrumentação a que se recorreu para a obtenção das medições efetuadas.

O quarto capítulo contém o conjunto de resultados obtidos, quer pelos instrumentos utilizados, quer pelos cálculos efetuados para chegar às conclusões quanto à validação do sistema utilizado.

O capítulo cinco trata a discussão e apreciação de resultados de forma a ser possível concluir quanto à validação do sistema em utilização. Fala ainda das incertezas determinadas e compara-as com as incertezas obtidas pelo Laboratório de Massa do Instituto Português da Qualidade e pelo Laboratório alemão *Physikalisch-Technische Bundesanstalt*. São ainda feitas algumas considerações gerais do que seria expectável comparando com o que realmente aconteceu, além de considerações a ter em conta para trabalhos futuros.

O sexto, e último capítulo, conclui quanto aos objetivos traçados inicialmente, bem como uma abordagem ao estágio decorrido.

1.3. HISTÓRIA DA QUALIDADE

Qualidade: “*Conjunto de atributos e características de uma entidade ou produto que determinam a sua aptidão para satisfazer necessidades e expectativas da sociedade*” [1].

A preocupação com a qualidade remete-nos ao reinado de Hamurabi (1810 a 1750 a.C.) considerado o primeiro grande organizador. Este tratou pessoalmente da administração do seu império, coordenando diversas obras, sob um conjunto de normas regulamentares administrativas. Ficou assim registado na História por ter mandado compilar o mais antigo código de leis escritas, o Código de Hamurabi. Uma dessas leis, e que pode ser interpretada como uma norma para a qualidade, punia o responsável de uma má construção com a morte.

No entanto, a qualidade propriamente dita, começou a ganhar mais relevância com o início da produção em série (Revolução Industrial), em que o orgulho do construtor, que era a base da qualidade do produto, foi substituído pela supervisão de linhas de montagem constituídas por um grupo de trabalhadores. Com a II Guerra Mundial, surgiu a qualidade como ainda hoje é conhecida, ganhando relevância a preocupação com a maximização da semelhança entre as características dos produtos e com a minimização de defeitos dos mesmos, tendo sido para tal criados inspetores da qualidade responsáveis por avaliar estes parâmetros em todos os produtos produzidos. Devido à baixa eficiência desta metodologia, em meados de 1920, esta metodologia foi substituída pelas “técnicas estatísticas de controlo da qualidade” desenvolvidas por Walter Andrew Shewhart. A II Grande Guerra, que deixou países economicamente devastados, como o Japão, que, devido à sua dívida, e contando com uma população desenvolvida e disciplinada academicamente, começou a investir bastante na sua indústria. Dependendo das exportações, o Japão visou a competitividade nos mercados externos, diferenciando-se da cultura industrial ocidental, refazendo a fórmula matemática para a margem de lucro. Para evitar a eliminação de peças defeituosas no final da construção, incluíam essa qualidade no projeto inicial da produção, sendo os projetistas responsáveis por eliminar fatores desnecessários e encontrar formas de construção dentro de um custo estipulado. A responsabilidade desta revolução da qualidade atribui-se à *Union of Japanese Scientists and Engineers* (JUSE) e aos estatísticos W. E. Deming, Shewhart, Kaoru Ishikawa e Joseph M. Juran [2].

A normalização foi um grande passo na história da qualidade. Em 1987, com a criação da ISO 9000, foram então disseminados padrões que passaram a ser adotados internacionalmente [2].

1.3.1. Qualidade: objetivo e a sua importância na sociedade

A qualidade desempenha um papel fundamental na atividade de diversos setores económicos. O enquadramento dos diversos serviços e produtos, destinados a servir a população, dentro de determinados parâmetros, permite garantir a satisfação por parte dos utilizadores intermédios e finais, de forma a dar continuidade ao bom funcionamento de uma sociedade organizada. É essencial a existência de entidades reguladoras que organizem, avaliem e controlem o sistema de qualidade, garantindo por isso, uma boa gestão da economia e a credibilidade dos agentes económicos em funcionamento [1].

Atualmente a normalização enfrenta grandes desafios, uma vez que os operadores económicos devem seguir normas definidas mundialmente, de forma a conseguirem um negócio sustentável, capaz de se integrar nacional e internacionalmente, e ainda com a frequente e importante preocupação de competitividade, no sentido de disponibilizarem os seus serviços/produtos com a melhor relação qualidade/preço face à concorrência [1].

1.4. ESTRUTURA DA QUALIDADE EM PORTUGAL

1.4.1. Sistema Português da Qualidade

Sistema Português da Qualidade (SPQ): *“Estrutura que engloba, de forma integrada, as entidades que congregam esforços para a dinamização da qualidade em Portugal e que assegura a coordenação de três subsistemas (normalização, qualificação e metrologia), com vista ao desenvolvimento sustentado do País e ao aumento da qualidade de vida da sociedade em geral” [1].*

Ao abrigo do Decreto de Lei n.º 165/83, de 27 de Abril, foi iniciado o Sistema Nacional de Gestão da Qualidade, com o intuito de introduzir em Portugal um enquadramento nos parâmetros da qualidade. Este foi mais tarde atualizado, pelo Decreto de Lei n.º 234/93, de 2 de Julho, criando-se então o SPQ.

O SPQ assume o compromisso de garantir e desenvolver a qualidade, e, por isso, intervém em todas as entidades que, por forma voluntária ou inerente às suas funções, afetam as diversas atividades dos vários setores da sociedade. Este Sistema, engloba todas as entidades que contribuem para a dinamização da qualidade em Portugal, para uma abrangência, de forma progressiva, da base de aplicação das metodologias da qualidade, reconhecidas a nível nacional e internacional, das empresas e dos conceitos que lhes estão associados, representando, então, os subsistemas da Normalização, Qualificação e Metrologia, bem como organismos públicos ou privados que estejam acreditados quer para a verificação da competência técnica, quer para o desempenho de funções como certificação ou inspeção, visando, com estes princípios, uma melhoria na produtividade, eficácia, eficiência e credibilidade [1, 3].

O SPQ, enquanto unidade gerida e coordenada pelo Instituto Português da Qualidade (IPQ), rege-se por seis princípios fundamentais [1]:

- ✓ Credibilidade e transparência: sob a supervisão de entidades representativas, o SPQ segue um conjunto de métodos e regras acordados nacionalmente ou estabelecidos por consenso internacional;
- ✓ Horizontalidade: o SPQ abrange todos os sectores de atividade económica da sociedade

- ✓ Universalidade: o SPQ abrange todo o tipo de atividade económica, seus agentes e resultados em qualquer setor;
- ✓ Coexistência: podem aderir ao SPQ todos os sistemas ou entidades que demonstrem cumprir as exigências e regras estabelecidas;
- ✓ Descentralização: o SPQ assenta na autonomia de atuação das entidades que o compõem e no respeito pela unidade de doutrina e ação do sistema no seu conjunto;
- ✓ Adesão livre e voluntária: cada entidade decide sobre a sua adesão ao SPQ.

1.4.2. Instituto Português da Qualidade

Através do Decreto de Lei n.º 183/86, de 12 de Julho, Portugal dotou-se de uma entidade responsável pela normalização, certificação e metrologia, e que se tornou também responsável pela gestão, coordenação e desenvolvimento do SPQ e dos seus subsistemas, bem como de outros sistemas de qualificação regulamentar que lhe forem atribuídos por lei, o Instituto Português da Qualidade (IPQ). O IPQ, enquanto organismo nacional coordenador do SPQ, coordena e organiza atividades que contribuam para a demonstração da credibilidade e melhoria da atuação dos agentes económicos, bem como todas as atividades referentes à sua função enquanto laboratório nacional de metrologia, visando a integração de todos os parciais que contribuem para a incrementação da qualidade nos produtos, serviços e sistemas da qualidade, bem como a qualificação de pessoas [1, 4].

A crescente preocupação mundial em relação à produtividade e competitividade dos diversos agentes económicos e do Estado, e mesmo em relação à essencial qualidade de vida dos cidadãos, conduziu a um ajuste orgânico do IPQ através da publicação do Decreto Regulamentar n.º 56/91, de 7 de Abril, que desencadeou, desde então, uma progressiva atribuição de funções que visam intervir e coordenar a responsabilidade do Estado enquanto promotor da rede económico-empresarial Portuguesa. Tornou-se, portanto, o IPQ, a instituição responsável pela atualização e modernização de vários setores de atividade da sociedade portuguesa, sendo as suas práticas reconhecidas quer a nível nacional, quer internacional [4].

O IPQ assegura a presença de Portugal, a nível internacional, nas estruturas europeias e internacionais, que lhe são relevantes para a sua missão. Estas são:

- *European Committee for Standardization (CEN)*
- *European Committee for Electrotechnical Standardization (CENELEC)*
- *International Electrotechnical Commission (IEC)*
- *Conference General des Poids et Mesures (CGPM)*
- *International Organization for Legal Metrology (OIML)*
- *International Organization for Standardization (ISO)*

O IPQ, no domínio regulamentar, além do controlo metrológico em Portugal, está ainda encarregue de garantir o cumprimento dos procedimentos das diretivas comunitárias, cuja sua aplicação contempla, e pelo processo de notificação prévia de normas e regras técnicas no âmbito da União Europeia e da Organização Mundial do Comércio.

Tendo em vista um sustentado desenvolvimento de Portugal, aumentando a qualidade de vida da sociedade, o IPQ orienta a atividade de diversos organismos que com ele colaboram, aplicando e promovendo a utilização generalizada de procedimentos, técnicas, metodologias a nível europeu e/ou internacional [5].

1.4.3. Subsistemas do SPQ

A) Subsistema da Normalização

“Subsistema do SPQ que enquadra as atividades de elaboração de normas e outros documentos de carácter normativo de âmbito nacional, europeu e internacional” [1].

A normalização consiste no processo de desenvolvimento de uma norma, ou seja, na elaboração de um documento estabelecido por consenso e aprovado por um organismo de normalização reconhecido, que se destina a estabelecer, face a problemas reais ou potenciais, um conjunto de parâmetros e regras que regem uma utilização usual e frequente, de forma a atingirem, dentro de um contexto específico, um grau ótimo de ordem. Deste modo, a normalização tem como principal objetivo a criação de soluções, por consenso das partes interessadas, para assuntos de carácter repetitivo, conducentes a uma autodisciplina fundamental e importante para os agentes ativos dos mercados, evidenciando ao legislador se é ou não necessária uma regulamentação específica para matérias não normalizadas. Considerada como referência do mercado alvo, qualquer norma é, por isso, utilizada em processos de legislação, certificação, acreditação, metrologia, informação técnica e muitas vezes de relação fornecedor-cliente [3, 5].

Enquanto Organismo Nacional de Normalização (ONN), o IPQ continua a assegurar a dinamização de todos os Organismos de Normalização Sectorial (ONS), garantindo a edição e atualização em tempo útil das normas e a sua acessibilidade às empresas, assegurando ainda a sua participação nos trabalhos desenvolvidos por diversas organizações europeias de Normalização (CEN, CENELEC) e internacionais (IEC, ISO). O IPQ não só coordena este subsistema, como garante e promove a participação nacional na normalização europeia e internacional [3].

Para que exista uma perceção por parte da sociedade de que não é possível ter qualidade de vida sem que haja um controlo normativo globalmente reconhecido e aceite, é essencial tornar a normalização um processo visível e compreensível por parte dos cidadãos. A normalização por vezes tomada apenas como um processo burocrático, é no entanto um ponto, em parte, essencial para a existência, o bom funcionamento, bem como o desenvolvimento dos diversos sectores de atividade económica [3].

B) Subsistema da Qualificação

“Subsistema do SPQ que enquadra as atividades da acreditação, da certificação e outras de reconhecimento de competências e de avaliação da conformidade, no âmbito do SPQ” [1].

O subsistema de qualificação visa o reconhecimento da competência técnica de entidades para atuarem no contexto do SPQ, bem como a avaliação e demonstração da conformidade das atividades, seus agentes e resultados (produtos e serviços), com requisitos previamente estabelecidos. O reconhecimento de competências e avaliação da conformidade efetuam-se de acordo com normas internacionais, europeias ou nacionais, regulamentos técnicos ou especificações técnicas aprovadas, no âmbito do SPQ, pelo organismo competente. Todos os sistemas de qualificação atribuídos por lei a outros organismos com funções de âmbito sectorial devem seguir as práticas e metodologias do SPQ [6].

Acreditação: “Procedimento através do qual o Organismo Nacional de Acreditação (ONA) reconhece, formalmente, que uma entidade é competente tecnicamente para efetuar uma determinada função específica, de acordo com normas internacionais, europeias ou nacionais, baseando-se, complementarmente, nas orientações emitidas pelos organismos internacionais de acreditação de que Portugal faça parte” [1].

O Instituto Português de Acreditação, I.P. (IPAC), é a entidade nacional responsável pelo reconhecimento da competência técnica dos organismos de avaliação da conformidade atuantes no mercado de acordo com referenciais normativos. A sua ação é assim desenvolvida como agente regulador dos organismos de avaliação da conformidade, designadamente laboratórios de ensaio e calibrações, organismos de inspeção e certificação, que atuam concorrencialmente no mercado.

O IPAC é membro das entidades que englobam os organismos de acreditação, quer europeus, *European Cooperation for Accreditation* (EA), quer internacionais, *International Laboratory Accreditation Cooperation* (ILAC), acompanhando também os trabalhos do *International Accreditation Forum* (IAF).

A acreditação serve, essencialmente, para ganhar e transmitir confiança na execução de determinadas atividades técnicas, ao confirmar a existência de um nível mínimo de competência técnica, que é reconhecido internacionalmente. É um fator essencial para toda a população, uma vez que assegura que todos os produtos e serviços consumidos e usados estão devidamente avaliados por entidades competentes e capazes, cumprindo requisitos mínimos de qualidade e segurança aplicáveis.

Inserindo-se no subsistema de Qualificação do SPQ, o IPAC assume-se como topo e regulador dos processos e agentes de avaliação da conformidade. Este sistema de acreditação engloba laboratórios de calibração e de ensaios (NP EN ISO/IEC 17025), laboratórios de ensaios clínicos e laboratoriais (NP EN ISO 15189), organismos de certificação de produtos e serviços (NP EN 45011), organismos de certificação de sistemas de gestão (NP EN ISO/IEC 17021), organismos de inspeção de veículos e sectorial (NP EN ISO/IEC 17020) e ainda verificadores ambientais (Regulamento EMAS 11) [7].

A acreditação é validada com a emissão de um certificado de acreditação, onde descreve detalhadamente o seu âmbito, com um anexo técnico descritivo das atividades acreditadas, quer sejam todas as atividades realizadas pela entidade, ou apenas parte destas, não reconhecendo qualquer atividade fora do âmbito do anexo técnico, visto não efetuar qualquer avaliação da mesma. Dada a especificidade da acreditação, para dar mais confiança ao desempenho específico de cada atividade, são emitidos documentos de referência que a entidade utiliza nas atividades de calibração, ensaio certificação ou inspeção (avaliação da conformidade) [7].

Certificação: “Procedimento através do qual uma terceira parte acreditada dá uma garantia escrita de que um produto, processo, serviço ou sistema está em conformidade com requisitos especificados” [1].

O processo de certificação consiste, essencialmente, na demonstração da conformidade das características de um produto, serviço ou sistema face a documento de referência preciso que estabeleça e quantifique os parâmetros que devem ser verificados [8].

A certificação apresenta vantagens para uma empresa tanto a nível interno como externo. Internamente, a certificação atua como um fator de motivação, ao exigir a participação de todos, levando à definição de obrigações na formação dos recursos humanos, visando a criação de uma nova cultura de melhoria contínua da qualidade e capacidade da empresa, bem como a determinação e definição clara das responsabilidades individuais e coletivas, contribuindo ainda para a diminuição de custos devido à incrementação de qualidade no processo, originando por isso, um decréscimo nos desperdícios, rejeições e reclamações. Ao nível externo, mesmo ao nível internacional, a importância a certificação de uma empresa reside no seu reconhecimento propiciando a permanência dos atuais clientes, e ainda potenciar novos clientes. Em determinados sectores de atividade, torna-se complicado a sobrevivência e permanência de uma empresa no ativo, que não esteja certificada e, por conseguinte, integrada no SPQ. A certificação acresce custos associados, que, no entanto, acabam por compensar face aos custos da “não qualidade” [8].

I. Certificação de Produtos

O IPQ, ao abrigo do Despacho n.º 15669 publicado em Diário da República II Série n.º 188, de 13 de Agosto de 1999, delegou na Associação para a Certificação de Produtos (CERTIF) a responsabilidade para efetuar a certificação de produtos, atribuindo a Marca Nacional de Conformidade com as normas para produtos certificados, atualmente designada por “Marca Produto Certificado”.

Considerando as atuais exigências do mercado, a certificação é, atualmente, um ponto forte de qualquer empresa, visto que este fator reforça, de uma forma credível e imparcial, a qualidade, fiabilidade e as performances dos seus produtos na medida em que não só reforça a confiança dos clientes como faz a diferença face aos concorrentes levando ao aumento da sua competitividade através da redução dos custos da não qualidade, pode reforçar a sua imagem, facilita o seu acesso a novos mercados e permite ainda evidenciar o cumprimento de requisitos regulamentares.

A marca resignatária de produto certificado, quando colocada num produto, demonstra a sua conformidade com a norma ou especificação técnica que lhe seja aplicável, assegurando que a sua produção foi efetuada por um fabricante devidamente provido de um sistema de controlo de produção aprovado [9].

II. Certificação de Empresas

O processo de certificação de uma empresa consiste na conceção, criação, implementação e certificação de um Sistema da Qualidade, conforme a um Modelo de Garantia adequado. A certificação de Sistemas de Garantia da Qualidade inicia-se com a identificação dos processos operativos que caracterizam a(s) atividade(s) da empresa e que são objeto de procedimentos escritos, consistindo em demonstrar a sua conformidade com uma das normas de garantia da qualidade [8].

III. Certificação de Pessoas

Atualmente, o mundo empresarial, necessita cada vez mais de profissionais capazes de desenvolver e aplicar e manter Sistemas de Gestão. Em compensação, a globalização da economia mundial tem vindo a forçar a conciliação dos perfis dos profissionais nos diversos países, originando a necessidade da garantia das duas competências, transmitindo um elemento de confiança às empresas [8].

A certificação de pessoas, ao abrigo da Diretiva CNQ 28/95 Sistemas de Certificação de Pessoas, visa a atribuição de um certificado do SPQ que comprove a competência do profissional em causa. É, por isso, um meio através do qual uma entidade demonstra, de um modo credível, através de uma avaliação devidamente adequada e regrada, que um profissional é competente para exercer uma determinada atividade [8, 9].

C) Subsistema da Metrologia

“Subsistema do SPQ que garante o rigor e a exatidão das medições realizadas, assegurando a sua comparabilidade e rastreabilidade, a nível nacional e internacional, e a realização, manutenção e desenvolvimento dos padrões das unidades de medida” [1].

A metrologia é a ciência de medição caracterizada por um conjunto de operações que definem o valor de uma grandeza e engloba todos os aspetos, quer teóricos quer práticos, quaisquer que sejam a sua incerteza e o domínio do conhecimento a que se referem. A metrologia é essencial no sentido em que contribui para a garantia da qualidade inerente aos métodos e instrumentos de medição utilizados em diversas atividades comerciais, bem como para o bom funcionamento dos instrumentos de medição existentes nas próprias empresas. Constitui um dos pilares fundamentais na vertente Inovação-Qualidade, devido à importância

no crescimento económico, no desenvolvimento do comércio internacional e na garantia da qualidade de vida em qualquer sociedade inserida na comunidade global [10, 11].

Atividades metrológicas, calibrações testes e medições são parâmetros essenciais que asseguram a qualidade de diversas atividades e processos. É, de igual forma, essencial demonstrar a sua rastreabilidade, uma vez que esta é tão importante como a medição em si. O reconhecimento da competência metrológica, a cada nível da cadeia de rastreabilidade, pode ser estabelecido através de acordos mútuos ou organizações.

A metrologia assegura a igualdade e a credibilidade no comércio e competitividade industrial, além de afetar quase todos os aspetos da nossa vida diária [11].

A metrologia, como ciência da medição, abrange três tarefas principais. A primeira relacionada com a definição das unidades de medida internacionalmente aceites, por exemplo, o metro, a segunda com a realização prática dessas unidades de medida, por métodos científicos, como, por exemplo, a realização do metro utilizando feixes laser e por último o estabelecimento de cadeias de rastreabilidade, documentando a exatidão de uma medição, por exemplo, a rastreabilidade entre um parafuso de um micrómetro de uma oficina de mecânica de precisão e de um laboratório primário de metrologia ótica do comprimento [10].

Os campos científicos e industriais da metrologia são ferramentas fundamentais no desenvolvimento e inovação tecnológica, promovendo a competitividade, gerando um ambiente favorável ao crescimento científico e industrial em qualquer sociedade. O IPQ visa a garantia do rigor e exatidão das medições, assegurando a sua comparabilidade e rastreabilidade, quer nacional quer internacionalmente, bem como a realização, manutenção e desenvolvimento dos padrões das unidades de medição [12, 3].

O IPQ é o organismo responsável pela coordenação da metrologia nacional, abrangendo três vertentes, a científica, a aplicada e a legal. A coordenação e gestão das atividades do subsistema da metrologia estão ao encargo do Organismo Nacional de Metrologia (ONM) [10, 6].

I. Metrologia Científica

A metrologia científica é uma ferramenta essencial no crescimento e inovação tecnológica, promovendo a competitividade e criando um ambiente favorável ao desenvolvimento científico em qualquer sociedade. [12]

A metrologia científica trata, fundamentalmente, dos padrões de medição internacionais e nacionais, dos instrumentos laboratoriais e das pesquisas e metodologias científicas relacionadas ao mais alto nível de qualidade metrológica. Esta visa a organização, desenvolvimento e manutenção dos padrões de medição ao mais elevado nível de confiança. De acordo com o *Bureau International des Poids et Mesures* (BIPM), esta área da metrologia está dividida em nove áreas específicas, cada uma delas englobando outras subáreas: a acústica, a quantidade de matéria, a electricidade e o magnetismo, as radiações ionizantes e radioactividade, o comprimento, a massa, a fotometria e radiometria, a termometria e o tempo e frequência [10, 12].

II. Metrologia Aplicada

A metrologia aplicada, também designada por metrologia industrial, tem como principal objetivo assegurar o adequado funcionamento de instrumentos de medição utilizados em processos industriais ou produtivos e em processos de rastreio na saúde ou no ambiente, garantindo assim a qualidade de vida da sociedade [10].

As atividades de metrologia aplicada desenvolvidas no IPQ consistem na calibração de padrões de referência, em particular dos Laboratórios acreditados e na preparação e certificação de materiais de referência [3].

III. Metrologia Legal

A metrologia legal relaciona-se com medições que possam afetar a transparência nas transações do mercado, particularmente onde é requerida uma verificação legal dos instrumentos de medição [10].

A metrologia legal procede à qualificação e acompanhamento de outras entidades e organismos que atuam neste domínio e efetua a aprovação de modelo de instrumentos de medição. É responsável pelo controlo metrológico, pela elaboração da legislação metrológica e acompanhamento das diretivas da União Europeia, pela coordenação e reconhecimento da qualificação de entidades aos vários níveis (Organismos de Verificação Metrológica e Reparadores/Instaladores) e pela formação de metrologistas [3].

A metrologia legal é a vertente da metrologia relacionada com as atividades resultantes das obrigações exigidas às medições, unidades de medida, instrumentos e métodos de medição, desenvolvidas por organismos competentes. O seu principal objetivo prende-se com a proteção do consumidor, garantindo que as unidades de medida, métodos e instrumentos de medição estão de acordo com as exigências técnicas e legais obrigatórias, bem como em ambientes laborais, na segurança e na saúde [12].

1.5. METROLOGIA EM PORTUGAL

1.5.1. Da formação do Estado ao Sistema Métrico Decimal

Nos primórdios da metrologia, enfrentavam a pena de morte todos aqueles que se esquecessem ou negligenciassem o seu dever de calibrar a unidade padrão de comprimento a cada lua cheia, sendo a unidade de comprimento padrão definida, no antigo Egipto, 3000 a.C., como o comprimento desde o cotovelo até à ponta do dedo do meio mais a largura da mão do faraó que reinava, sendo depois esse comprimento gravado em granito preto e disseminado em placas de granito ou madeira, que posteriormente eram distribuídas aos construtores de templos e pirâmides, e cujos arquitetos eram responsáveis pela sua correta utilização [10].

Em Portugal, os pesos e medidas têm raízes que se confundem com a própria constituição do estado. À medida que o estado se definia e consolidava, progressiva e extensivamente, os pesos e medidas estabelecidos como padrões em Portugal, não constituíram uma rutura com os padrões das civilizações, até então existentes no território. Os padrões eram estabelecidos como o meio de determinação dos impostos sobre a produção e o comércio dos bens e mercadorias [13].

1.5.2. Os Primeiros pesos e medidas

Os pesos e medidas foram sempre de jurisdição real, supervisionados por funcionários da corte. Com a consolidação do Estado Português, cedo se tornou necessária a uniformização dos padrões. A insatisfação do povo proveniente das diferenças da mesma unidade, por exemplo, da unidade de volume de cereais não ser igual nos diversos pontos do Estado, tornou necessária essa uniformização. Foi então, em 1361, tomada a decisão de uniformizar os pesos e medidas (figura 1.1 A e B) [13].

1.5.3. A aferição dos pesos e balanças da cidade de Lisboa (1460-1852)

Por Alvará de D. Afonso V de 7 de Agosto de 1460, a Confraria de Santo Eloy dos ourives de prata, obteve o privilégio da aferição dos pesos e balanças (figura 1 C e D) da cidade de Lisboa e seu termo, que se manteve por quatro séculos [13].

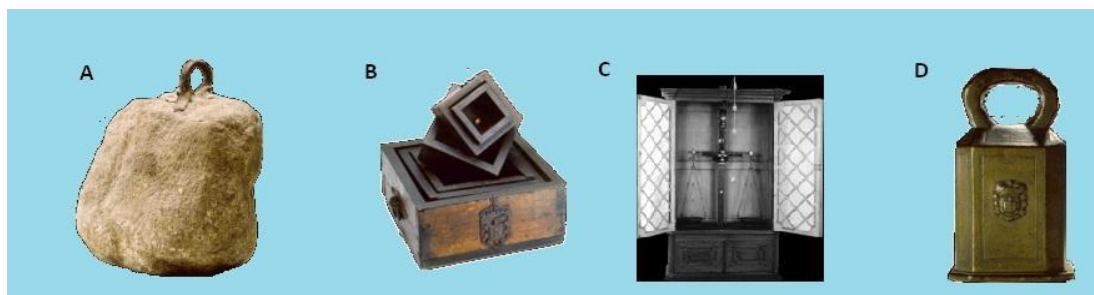


Figura 1. 1 - A: Peso de meia arroba em granito; B: Medidas para cereais; C: Balança de conferências da Confraria de Santo Eloy construída em 1782; D: Peso padrão, da Confraria de Santo Eloy.

1.5.4. As Reformas Manuelina e de D. Sebastião

Com o crescimento e intensificação das trocas mercantis, foi necessária a definição clara de sistemas de unidades que contivessem múltiplos e submúltiplos da unidade tomada para padrão. Sucederam-se, assim, várias reformas que determinaram a evolução dos pesos e medidas em Portugal até ao Sistema Métrico, visando a sua uniformização e simplificação.

A reforma adotada no reinado de D. Manuel I, com as Ordenações Manuelinas em 1499, apesar de não pretender pôr termo a outras unidades tradicionais, cujo uso, nos volumes, continuou a ser tolerado, só teve êxito assinalável no domínio do peso. Esse êxito é, sem qualquer dúvida, atribuído ao facto de que, para além da decisão reformadora, os concelhos foram dotados de novos padrões, cópias dos padrões reais (figura 1.2) [13].



Figura 1. 2 - A: Marco padrão; B: Cópia concelhia do marco-padrão Manuelino; C: Medida de D. Sebastião para volume de secos; D: Padrão de volume, de líquidos, da coleção da reforma de D. Sebastião.

Em 1575, é publicada a Carta de Lei de Almeirim, que fixava o princípio de utilização das medidas de volume por rasoura, iguais entre si, e proibia o "cogulo". É estabelecido um sistema de medidas para os produtos secos e outro para os produtos líquidos. São definidas

também as incumbências dos Afiladores do Senado e as competências de fiscalização do Almotacé-mor, dos Corregedores e dos Ouvidores. O êxito desta reforma foi assinalável, por ter sido adotada idêntica política de distribuição de cópias dos padrões reais a todos os concelhos [13].

1.5.5. A Convenção do Metro

Foi então, devido à importância do mercantilismo, cada vez mais recorrente entre os diversos países, que se tornou essencial a evolução dos pesos e medidas até à adoção do Sistema Métrico Decimal, em França, iniciado em 1971 [13].

Aquando da Exposição Universal de Paris, em 1867, um vasto número de cientistas formou um “Comité dos Pesos e Medidas e da Moeda” que tinha por objetivo a uniformização das medidas. Em 1869, o governo francês, convidou numerosos países a fazerem-se representar em Paris numa “Comissão Internacional do Metro”. A adoção do Sistema Métrico em França foi então, de imediato, seguida por outros países [13].

Em 1875, teve lugar, em Paris, uma conferência diplomática sobre o metro, onde 17 governos assinaram o tratado diplomático “Convenção do Metro”. Os signatários decidiram criar e financiar um instituto científico, o BIPM, sendo a convenção do metro ligeiramente modificada em 1921 [10].

A cada quatro anos, tem lugar a Conferência Geral dos Pesos e Medidas (CGPM), onde participam os governos dos Estados membros, e onde são discutidos e examinados os trabalhos desenvolvidos por esses Estados e pelo BIPM, e onde são feitas recomendações sobre novas determinações metrológicas fundamentais e sobre os assuntos que dizem respeito ao BIPM [10].

Em 2008, a Convenção do Metro contava com 51 estados membros e 27 estados e economias associados ao CGPM. O CGPM elege até 18 representantes para o Comité Internacional de Pesos e Medidas (CIPM), que se reúnem anualmente. O CIPM supervisiona o BIPM para o interesse do CGPM e coopera com outras organizações internacionais de metrologia [10].

1.5.6. Laboratório Central de Metrologia

A estrutura da Metrologia em Portugal assenta no Laboratório Central de Metrologia (LCM), que é parte integrante do IPQ, nos laboratórios de calibração e ensaio acreditados, nas entidades com delegação de competências na área de Metrologia Legal, tais como, Direções Regionais do Ministério da Economia (DRE), Organismos de Verificação Metrológica (OVM), Serviços Municipais de Metrologia (SMM) e em todos os laboratórios nacionais, públicos ou privados onde se efetuem medições [3].

O LCM tem como responsabilidades o desenvolvimento do Sistema Nacional de Metrologia no que diz respeito aos padrões metrológicos nacionais, a rastreabilidade dos padrões de referência existentes no país, pela realização de ensaios de Controlo Metrológico e apoio técnico à Metrologia Legal, pela realização de comparações internacionais e nacionais. As suas principais funções são [14]:

- Assegurar a coordenação e o desenvolvimento dos padrões nacionais de medida e a sua conservação;

- Garantir o rigor das medições necessário ao desenvolvimento da metrologia industrial, através da coordenação e verificação das cadeias hierarquizadas de padrões;
- Coordenar a execução de exercícios nacionais de intercomparação de padrões;
- Participar na acreditação dos laboratórios metrológicos.

O LCM é constituído pelo Departamento de Metrologia Legal, pelo Museu da Metrologia e por nove domínios metrológicos principais: comprimento e ângulo; fotometria; radiometria e radiofrequências; quantidade de matéria, eletroquímica e gases de referência; massa, força e pressão; propriedades de líquidos; temperatura e humidade; tempo e frequência; volume; e eletricidade e acústica [5].

1.5.6.1. Metrologia Legal

O Departamento de Metrologia Legal do IPQ é responsável pela supervisão das atividades regulamentares da Metrologia e pela coordenação das entidades que intervêm no controlo metrológico [4].

No âmbito das suas atribuições destacam-se as seguintes atividades [5]:

- Aprovações de modelo de instrumentos de medição;
- Elaboração de legislação metrológica promovendo a sua aplicação;
- Realização de ações de formação na área de controlo metrológico;
- Qualificar e acompanhar entidades para a realização de operações de controlo metrológico.

O sistema descentralizado coordenado pelo IPQ integra as seguintes entidades [5]:

- As Direções Regionais do Ministério da Economia que realizam a maior parte das operações de primeira verificação e igualmente operações de verificação periódica de determinados instrumentos de medição;
- Os Serviços Municipais de Metrologia e Serviços Concelhios de Metrologia que desenvolvem atividades nomeadamente nas verificações periódicas de massas, de instrumentos de pesagem de funcionamento não automático e de contadores de tempo.
- Os Organismos de Verificação Metrológica (OVM) que são operadores legalmente habilitados para a execução de operações de controlo.
- Os Instaladores e Reparadores de instrumentos de medição.

1.5.6.2. Domínios de atividade

O LCM é constituído pelos seguintes laboratórios [5]:

Laboratório de Comprimento e Ângulo

O Laboratório de Comprimento (LCO) é responsável pelo desenvolvimento dos padrões metrológicos nacionais de comprimento e ângulo plano, tendo como funções a realização prática da definição de metro e radiano, a execução de calibrações, a participação e coordenação de comparações interlaboratoriais e o apoio à metrologia legal (figura 1.3).

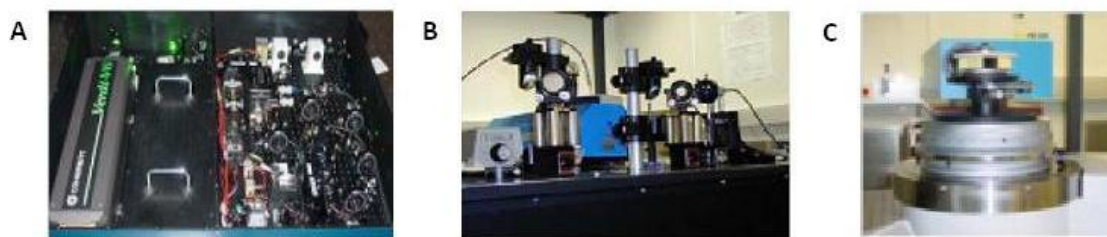


Figura 1. 3 - A: Realização prática da definição do metro; B: Laser He-Ne estabilizado; C: Realização prática da definição do radiano.

Laboratório de Fotometria, Radiometria e Radiofrequências

O domínio metrológico da Refratometria do Laboratório de Fotometria, Radiometria e Radiofrequências (LFR) é responsável pelo desenvolvimento de padrões nacionais de índice de refração, estando encarregue das calibrações de refratómetros para fase líquida, certificações de soluções padrão de refratómetros e ensaios de controlo metrológico dos refratómetros.

No domínio metrológico das Radiofrequências o LFR efetua os ensaios de controlo metrológico dos cinemómetros, utilizados para fiscalização dos limites de velocidade rodoviária, e efetua a calibração dos cinemómetros, como os recetores GPS (figura 1.4 B).

Este laboratório está a iniciar a sua atividade no domínio da Fotometria e Radiometria, para a realização do padrão nacional da candela e para as calibrações de instrumentos de medição fotométricos e radiométricos (figura 1.4 A).

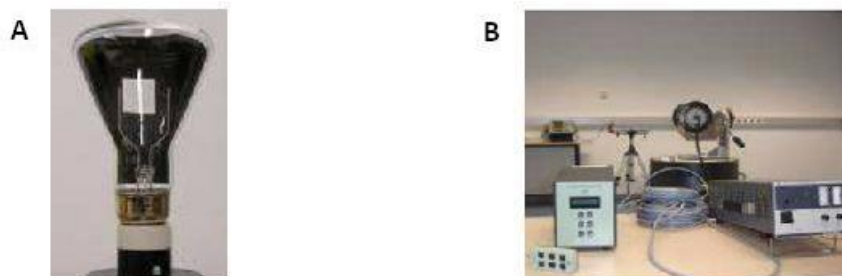


Figura 1. 4 - A: Lâmpada padrão do LFR; B: Banco de ensaio para o registo do diagrama de radiação de antenas.

Laboratório de Quantidade de Matéria, Eletroquímica e Gases de Referência

O Laboratório de Quantidade de Matéria (LQM) é responsável pela produção, desenvolvimento e manutenção dos padrões primários nacionais de misturas gasosas, sendo responsável pela preparação e certificação de misturas gasosas de referência (ISO 6142 e ISO 6143), pela geração dinâmica de misturas gasosas de referência (ISO 6145-10), por calibrações de analisadores de gases ambientais e poluentes e ensaios de controlo metrológico de analisadores de gases de escape, pela participação e coordenação de comparações interlaboratoriais e pelo apoio à metrologia legal (figura 1.5).



Figura 1. 5 - A: Instalação de preparação gravimétrica; B: Equipamento de certificação; C: equipamento de geração dinâmica.

Laboratório de Massa, Força e Pressão

O Laboratório de Massa (LMA) é responsável pelos padrões nacionais das grandezas massa, força e pressão tendo como funções a realização da disseminação das unidades de massa, força e pressão, calibrações, a participação e coordenação de comparações interlaboratoriais e apoiar tecnicamente a metrologia legal¹ (figura 1.6).

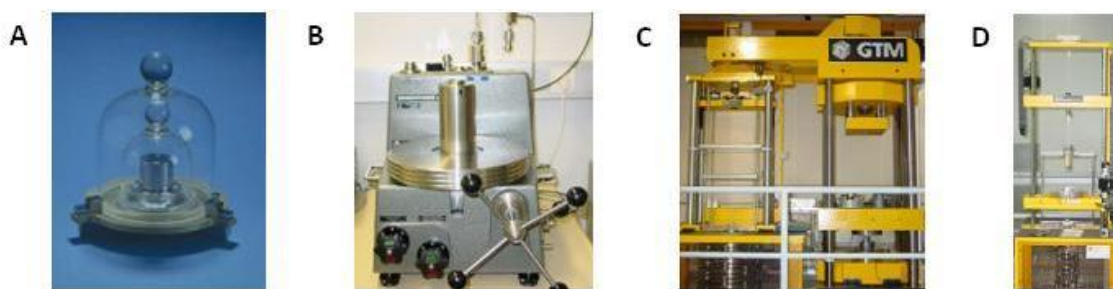


Figura 1. 6 - A: Padrão nacional da massa, cópia n.º 69 do protótipo internacional; B: Balança manométrica, padrão do Laboratório de Pressão do IPQ; C: Padrão de força de 100 kN e 1 MN; D: Padrão de força de 5 kN.

Laboratório de Propriedades de Líquidos

O Laboratório de Propriedades de Líquidos (LPL) é responsável pelo desenvolvimento de padrões nacionais de massa volúmica, de viscosidade e de tensão superficial de líquidos. Este tem como principais áreas de atividade a participação e coordenação de comparações interlaboratoriais, a realização de ensaios no âmbito da metrologia legal, a realização de calibrações de hidrómetros pelo método Cuckow (figura 1.7 A), de densímetros de tubo vibrante através de método comparativo, de viscosímetros capilares e rotacionais e de tensiómetros (figura 1.7 B) e a certificação da massa volúmica (figura 1.7 C), da viscosidade e da tensão superficial de amostras líquidas.

¹ A cópia nº69 do padrão de massa, representada na figura 1.6 A, foi entretanto substituída pela cópia nº10, devido a notória degradação da anterior.

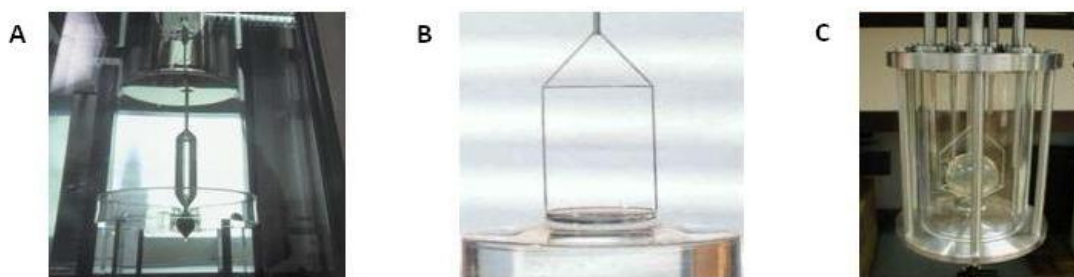


Figura 1. 7 - A: Sistema de calibração de hidrómetros; B: Medição da tensão superficial de líquidos; C: Certificação da massa volúmica de líquidos.

Laboratório de Temperatura

O Laboratório de Temperatura (LTE) é responsável pelo desenvolvimento dos padrões nacionais de temperatura e humidade relativa, tendo como funções a realização da Escala Internacional de Temperatura de 1990 (ITS-90), assegurar a rastreabilidade das medições da grandeza temperatura (na gama de $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $2\,500\text{ }^{\circ}\text{C}$), a calibração dos padrões de referência dos laboratórios secundários, acreditados e da indústria, a participação e coordenação de comparações interlaboratoriais nacionais e internacionais e apoiar tecnicamente a metrologia legal (figura 1.8).



Figura 1. 8 - A: Célula para a realização do ponto triplo da água; B: Realização do ponto triplo do árgon; C: Forno com o ponto de congelação do cobre.

Laboratório de Tempo e Frequência

O Laboratório de Tempo e Frequência (LTF) realiza a Escala de Tempo Universal Coordenado, UTC (IPQ), através de três osciladores de Césio (figura 1.9 A), contribuindo assim para o Tempo Atómico Internacional (TAI) (figura 1.9 B).



Figura 1. 9 - A: Osciladores-padrão de cézio; B: Unidade de receção, monitorização, transferência e emissão de sinais.

Laboratório de Volume

O Laboratório de Volume (LVO) presta serviços de calibração à indústria, laboratórios químicos, analíticos e farmacêuticos e realiza ensaios de controlo metrológico. Possui duas áreas distintas de atividade, nomeadamente, pequenos volumes (instrumentos volumétricos de vidro e com êmbolo) (figura 1.10 A) e grandes volumes (recipientes graduados) (figura 1.10 B).

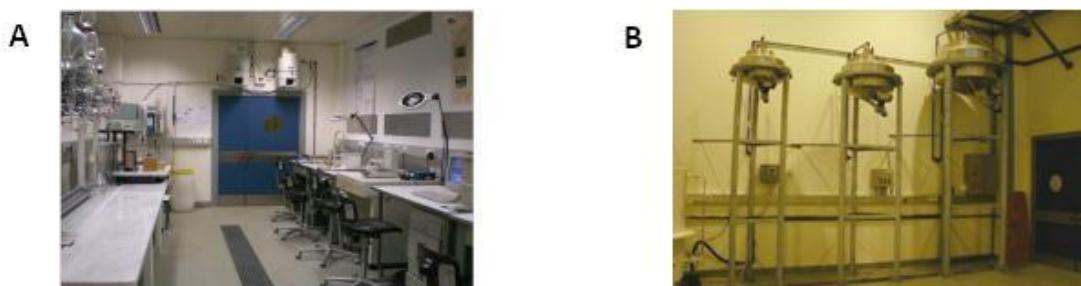


Figura 1. 10 - A: Laboratório de pequenos volumes; B: Laboratório de grandes volumes.

Laboratório de Eletricidade e de Vibrações

O Laboratório de Eletricidade (LEV) tem por missão a materialização, a manutenção e a disseminação das unidades de tensão e corrente DC, resistência DC, tensão e corrente AC e impedância, bem como o desenvolvimento e a implementação de novos métodos e capacidades de medição (figura 1.11). A sua principal atividade visa garantir a rastreabilidade das unidades que lhe estão atribuídas, possibilitando a sua disseminação a nível nacional, participar ou coordenar projetos de I&D, EURAMET e comparações interlaboratoriais e apoiar a metrologia legal.



Figura 1. 11 - Instrumentos de medição do Laboratório de Eletricidade do IPQ.

O Laboratório de Vibrações tem por missão a materialização, a manutenção e a disseminação da unidade de aceleração, bem como o desenvolvimento e a implementação de novos métodos e capacidades de medição (figura 1.12). A sua atividade tem por objetivo garantir a rastreabilidade desta unidade, possibilitando a sua disseminação a nível nacional, participar ou coordenar projetos de I&D, EURAMET e comparações interlaboratoriais, apoiar a metrologia legal.

Neste domínio tem também como atividade a realização de ensaios vibracionais para o estudo e a determinação de características de equipamento, componentes e materiais eletrónicos, eléctricos e mecânicos [5].



Figura 1. 12 - Instrumentos de medição do Laboratório de Vibrações do IPQ.

1.5.6.3. Museu da Metrologia

O IPQ possui à sua guarda artefactos históricos, como coleções de padrões nacionais das várias unidades de medida, das diferentes épocas históricas em que se efetuou um esforço nacional de unificação e uniformização dos padrões. A conservação destes bens históricos é de crucial importância, não só para o entendimento da história a nível científico como os antepassados pensavam e agiam no sentido da coerência nas trocas mercantis, mas também para perceber que a preocupação com a metrologia não é um assunto recente [15].

Em 1990 o IPQ efetuou uma exposição sobre os Pesos e Medidas, com o objetivo de evidenciar o progresso do controlo metrológico em Portugal. Abrangeu a evolução da utilização dos padrões utilizados localmente até à implementação do Sistema Internacional de Unidades. Esta exposição deu origem à constituição do Museu da Metrologia, em 1997, situado no Monte da Caparica, Almada, nas instalações do IPQ, onde existe uma exposição permanente de Pesos e Medidas. O objetivo desta exposição, além de demonstrar que a preocupação com a qualidade advém de há muitos anos, é, também, sensibilizar os visitantes, especialmente os estudantes dos vários ciclos de ensino, quanto à importância das atividades de metrologia, científica e legal, no que diz respeito ao Sistema Português da Qualidade. O museu conta com

uma coleção de cerca de 3500 peças (padrões nacionais de várias unidades de medida), que demonstram a evolução histórica da metrologia em Portugal [15].

1.6. SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES

O BIPM tem por incumbência de funções a unificação mundial das medidas físicas, está também encarregue de [16]:

- Estabelecer os padrões fundamentais e as escalas das principais grandezas físicas e da conservação dos respetivos padrões internacionais;
- Efetuar comparações dos padrões nacionais e internacionais;
- Garantir a coordenação das técnicas de medidas correspondentes;
- Efetuar e coordenar as determinações relativas às constantes físicas que intervêm nessas atividades.

Como referido anteriormente, o BIPM funciona sob a supervisão exclusiva do CIPM, sob a autoridade da CGPM. A CGPM é formada por representantes de todos os Estados membros que constituem a Convenção do Metro, que se reúnem a cada quatro anos, e recebe o Relatório do Comité Internacional sobre os trabalhos desenvolvidos, com a missão de discutir e definir as medidas necessárias para a propagação e aperfeiçoamento do SI, avaliar os resultados obtidos das novas determinações metrológicas fundamentais e das diversas resoluções científicas internacionais e, ainda, adotar as decisões importantes relativas ao desenvolvimento do BIPM. As atividades do BIPM estavam inicialmente limitadas às medidas, e respetivos estudos metrológicos, da massa e do comprimento, abrangendo, posteriormente, os padrões de medidas elétricas (1927), fotométricas (1937), radiações ionizantes (1960) e às escalas de tempos (1988). Devido a estas inclusões, logo em 1927, o CIPM decidiu instituir Comitês Consultivos com a responsabilidade de esclarecer questões submetidas ao seu exame [16].

Atualmente são nove os Comitês Consultivos [16]:

- Comité Consultivo de Eletricidade e Magnetismo (CCEM), nome atribuído em 1997, como atualização do Comité Consultivo de Eletricidade, criado em 1927;
- Comité Consultivo de Fotometria e Radiometria (CCPR), nome atribuído em 1971, como atualização do Comité Consultivo de Fotometria, criado em 1933;
- Comité Consultivo de Termometria (CCT), criado em 1937;
- Comité Consultivo de Comprimento (CCT), nome atribuído em 1997, como atualização do Comité Consultivo para Definição do Metro, criado em 1957;
- Comité Consultivo de Tempos de Frequência (CCTF), nome atribuído em 1997, como atualização do Comité Consultivo para Definição do Segundo, criado em 1956;
- Comité Consultivo de Radiações Ionizantes (CCRI), nome atribuído em 1997, como atualização do Comité Consultivo para os Padrões de Medida das Radiações Ionizantes, criado em 1958;
- Comité Consultivo das Unidades (CCU), criado em 1964;
- Comité Consultivo para as Massas e as Grandezas Aparentes (CCM), criado em 1980;
- Comité Consultivo para a Quantidade de Matéria (CCQM), criado em 1993.

De seguida é apresentado um diagrama da hierarquia e quais as suas principais funções e respetivas responsabilidades (figura 1.13), adaptado de Metrology – In Short, 3rd Edition [10].

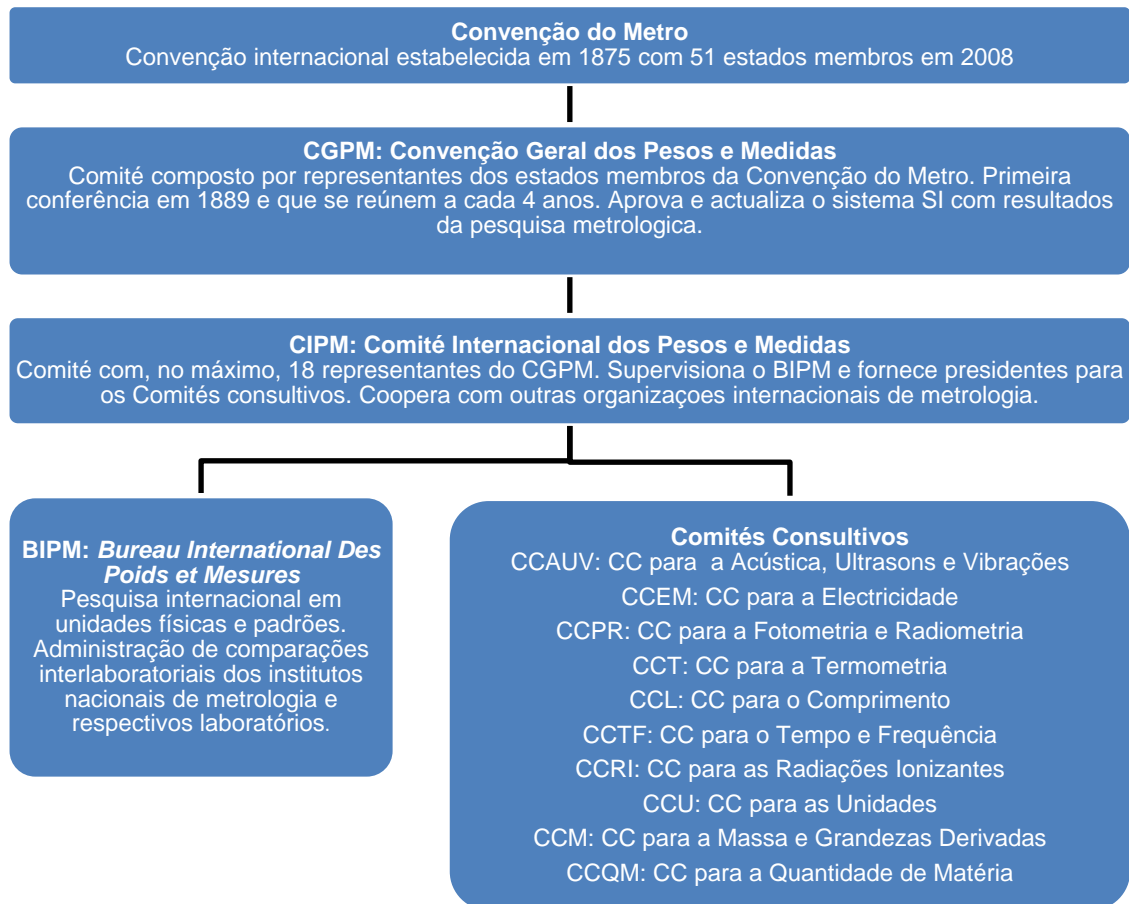


Figura 1. 13 - Organização da convenção do metro. Fonte, BIPM (1998).

Aquando das 10^a e 14^a CGPM(s), em 1954 e 1971, respetivamente, foi decidido adotar, como unidades de base deste “sistema prático de unidades”, as unidades das grandezas comprimento, massa, tempo, intensidade de corrente elétrica, temperatura termodinâmica, quantidade de matéria e intensidade luminosa. Entretanto, na 11^a CGPM em 1960, foi finalmente atribuído o nome Sistema Internacional de Unidades, com abreviação internacional, SI. Nesta edição da CGPM, foi ainda definido que era admitida uma classe separada de unidades SI, designadas de unidades suplementares, que continha o radiano e o esterradiano, unidades de ângulo plano e de ângulo sólido, que viriam, aquando da 20^a CGPM, em 1995, a ser integradas na classe de unidades derivadas, sendo então excluída a classe de unidades suplementares SI [16].

No sistema SI, existem então duas classes de unidades [16]:

- Unidades de base;
- Unidades derivadas.

Foram então consideradas as vantagens de se adotar um sistema único de unidades base, de acordo com as grandezas, que pudesse ser utilizado mundialmente nas relações internacionais, quer no ensino, quer no trabalho científico, que por isso, a CGPM, decidiu basear o SI em sete unidades perfeitamente definidas, independentes sob o ponto de vista

dimensional. São elas o metro, o quilograma², o segundo, o Ampere, o Kelvin, a mol, e a candela (respetivas às grandezas referidas acima) [16].

As unidades derivadas são unidades que podem ser formadas combinando-se unidades de base segundo relações algébricas que interligam as grandezas correspondentes. Estas unidades podem ainda ser combinadas, formando mais unidades derivadas [16].

Os países fixam legislativamente as regras respeitantes à utilização das unidades no plano nacional, num campo geral ou específico, sendo estas legislações controladas quanto à uniformidade internacional, pela Organização Internacional de Metrologia Legal (OIML), fundada em 1955 [16].

1.6.1. Unidades SI de Base

As definições oficiais de todas as unidades de base do SI foram aprovadas pela Conferência Geral, tendo a primeira dessas definições sido aprovada em 1889, e a mais recente em 1983. De seguida apresenta-se uma tabela descritiva das grandezas do SI, tabela 1.1, as respetivas unidades SI, os símbolos adotados, as datas em que foram criadas/modificadas e as respetivas definições [16].

As unidades SI e respetivas definições são modificadas periodicamente, de forma a acompanhar a evolução das técnicas de medição, melhorando assim, a exatidão com que são feitas estas medições das unidades de base [16].

² A unidade de massa, o quilograma, é a única unidade, por motivos históricos, cujo nome mantém um prefixo.

Tabela 1. 1 - Características das grandezas do Sistema Internacional

Grandeza Comprimento	
Unidade SI	metro
Símbolo	m
Datas	1889; 1927; 1960; 1983
Definição	“O metro é o comprimento do trajeto percorrido pela luz no vácuo durante um intervalo de tempo de 1/299 792 458 de segundo.”
Grandeza Massa	
Unidade SI	quilograma
Símbolo	kg
Datas	1889; 1960
Definição	“O quilograma é a unidade internacional de massa (e não de peso, nem força); é igual à massa do protótipo internacional do quilograma.”
Grandeza Tempo	
Unidade SI	segundo
Símbolo	s
Datas	1960; 1967
Definição	“O segundo é a duração de 9 192 631 770 períodos da radiação correspondente à transição entre os dois níveis hiperfinos do estado fundamental do átomo de césio 133.”
Grandeza Corrente elétrica	
Unidade SI	Ampere
Símbolo	A
Datas	1948
Definição	“O ampere é a intensidade de uma corrente elétrica constante que, mantida em dois condutores paralelos, retilíneos, de comprimento infinito, de secção circular desprezável, e situados a uma distância de 1 metro entre si, no vácuo, produz entre estes condutores uma força igual a 2×10^{-7} newton por metro de comprimento.”
Grandeza Temperatura	
Unidade SI	Kelvin
Símbolo	K
Datas	1967
Definição	“O kelvin, unidade de temperatura termodinâmica, é a fração 1/273,16 da temperatura termodinâmica no ponto tríplice da água.”
Grandeza Quantidade de matéria	
Unidade SI	mole
Símbolo	mol
Datas	1971
Definição	1º) “A mol é a quantidade de matéria de um sistema contendo tantas entidades elementares quantos átomos existem em 0,012 quilogramas de carbono 12; o seu símbolo é mol.” 2º) “Quando se utiliza a mol, as entidades elementares devem ser especificadas, podendo ser átomos, moléculas, iões, eletrões, bem como outras partículas, ou grupos específicos de tais partículas.”
Grandeza Intensidade luminosa	
Unidade SI	candela
Símbolo	Cd
Datas	1948; 1967; 1979
Definição	“A candela é a intensidade luminosa, numa dada direção de uma fonte que emite uma radiação monocromática de frequência 540×10^{12} hertz e cuja intensidade energética nessa direção é 1/683 watt por esterradiano.”

II. TEORIA E METODOLOGIA

2.1. INTRODUÇÃO

O presente capítulo visa fundamentalmente apresentar os aspetos relativos à investigação no domínio da metrologia da massa volúmica de líquidos. Serão ainda referenciadas todas as grandezas de entrada cruciais para a determinação da massa volúmica, assim como o balanço de incertezas associado ao método de medição.

2.2. MASSA VOLÚMICA

A massa volúmica de um material é uma propriedade que quantifica a massa (m) contida por unidade de volume (V), a pressão e temperatura especificadas [17]. A pressão apresenta pouca influência na massa volúmica de um sólido, contudo a sua influência é bastante relevante na massa volúmica de um líquido [22]. Representada por ρ , a massa volúmica, resulta do quociente da massa, m , de uma substância pelo seu volume V , conforme a equação 2.1:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{Equação 2.1}$$

ρ – massa volúmica (kg/m^3);
 m – massa de uma substância (g);
 V – volume de uma substância (m^3).

A unidade do SI da grandeza da massa volúmica é o kg/m^3 que deriva de duas unidades base do SI o quilograma, kg, e o metro, m [17]. No entanto, são ainda corretamente utilizados submúltiplos decimais do SI, tais como o grama por centímetro cúbico (g/cm^3) e o grama por decímetro cúbico (g/dm^3), e ainda outras unidades designadas não-SI, tais como o grama por mililitro (g/mL) e o grama por litro (g/L) [17, 18, 19].

A temperatura é uma grandeza física que influencia o grau de agitação térmica das moléculas. Quanto maior a temperatura de um material, maior é a agitação das suas moléculas, e consequentemente maior a distância média entre as mesmas. Nesse sentido, as moléculas com o aquecimento tendem a afastar-se umas das outras para se moverem cada vez mais. Este fenómeno designado por dilatação térmica ocorre de uma forma mais significativa nos gases, moderada nos líquidos e menos pronunciada nos sólidos [2, 5]. Nos materiais isotrópicos é então possível calcular a variação do comprimento, ΔL , e, consequentemente, a variação do volume em função da variação da temperatura, ΔT . É então que entra para a equação o coeficiente de expansão volumétrico, α_v , sendo que este depende do material, isto é, diferentes materiais têm diferentes comportamentos face às mudanças de

temperatura. A equação da variação do comprimento em função da variação da temperatura é representada pela equação 2.2 [19, 20, 21]:

$$\Delta L = \alpha L_0 \Delta T \quad \text{Equação 2.2}$$

ΔL – variação do comprimento (m);
 α – coeficiente de expansão térmica ($^{\circ}\text{C}^{-1}$);
 L_0 – comprimento inicial (m);
 ΔT – variação da temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

A variação do volume em função da variação da temperatura pode ser deduzida pela equação 2.3:

$$\Delta V = \alpha_V V_0 \Delta T \quad \text{Equação 2.3}$$

ΔV – variação do volume (m^3);
 α_V – coeficiente de expansão volumétrico ($^{\circ}\text{C}^{-1}$);
 V_0 – volume inicial (m^3).

A partir das equações 2.4, 2.5 e 2.6 é possível estabelecer a relação da massa volúmica com a temperatura, incluindo então o coeficiente de expansão volumétrica. Sabendo que:

$$\rho_t = \frac{m}{V_t} ; \rho_{t_0} = \frac{m}{V(t_0)} \quad \text{Equação 2.4}$$

Vem que,

$$V_t = V_{t_0} \cdot [1 + \alpha_V (t - t_0)] \quad \text{Equação 2.5}$$

$$\rho(t_0) = \rho_t \cdot [1 + \alpha_V (t - t_0)] \quad \text{Equação 2.6}$$

Onde t_0 representa a temperatura de referência, em $^{\circ}\text{C}$.

Existem vários fatores que influenciam a medição da massa volúmica, sendo que todos eles devem ser tomados em conta para garantir uma maior exatidão dos resultados obtidos. Fatores que constituem as condições ambientais do local do ensaio, tais como: a pressão atmosférica, a temperatura e a humidade relativa são importantes pois podem influenciar, de forma significativa, os resultados dos ensaios de medição [22].

A pressão é um fator que influencia de forma infinitesimal o volume de uma substância. Como tal, este parâmetro influencia a massa volúmica da mesma. Este comportamento é definido pela compressibilidade, que é a propriedade que a matéria apresenta quando sofre ação de forças igualmente distribuídas, existindo então uma variação no seu volume. Este comportamento, quando avaliado em termodinâmica, é de relativa significância em líquidos ou sólidos, sendo a sua influência uma resposta a mudanças de pressão a que a substância está sujeita. A compressibilidade tem influência sobre um objeto ou sistema, dependendo do tipo de processo: adiabático ou isotérmico [23].

2.2.1. Densidade e massa volúmica

É usual a utilização do termo densidade em vez de massa volúmica. No entanto estas duas propriedades, apesar de relacionadas, são distintas e por isso é errado fazer esta troca de conceitos. O termo densidade provém do termo inglês “density”, no entanto, na língua

portuguesa o nome correto a utilizar é massa volúmica, proveniente do termo francês “masse volumique”. A diferença essencial que distingue estes dois conceitos, ou propriedades, relaciona-se com o facto de que quando se refere a massa volúmica, fala-se de uma propriedade absoluta, enquanto que densidade, se refere a uma propriedade relativa. Ou seja, a massa volúmica é uma propriedade de um objeto, enquanto a densidade é a comparação entre o valor da massa volúmica desse objeto e a massa volúmica de um material de referência, normalmente a água a 4 °C [24]. A equação 2.7 demonstra essa relação.

$$d = \frac{\rho}{\rho_0} \quad \text{Equação 2.7}$$

d – densidade;

ρ – massa volúmica (kg/m^3);

ρ_0 – massa volúmica da matéria de referência (kg/m^3).

2.2.2. Métodos de determinação da massa volúmica de líquidos

Existem diversos métodos de determinação da massa volúmica de líquidos que diferem não só na metodologia como essencialmente na sua fidelidade. A escolha do método a utilizar dependerá assim dos meios disponíveis e do grau de exatidão com que a medição deve ser efetuada.

Para a determinação da massa volúmica, seja qual for o método utilizado, é necessária a determinação de duas grandezas: a massa e o volume. A massa de um corpo é facilmente determinável com o auxílio de uma balança, utilizando procedimentos previamente estabelecidos e adequados. O volume pode ser determinado de forma dimensional, no entanto este método é problemático, visto que a sua metodologia é diretamente proporcional à sua complexidade [22].

Abaixo encontram-se descritos alguns dos métodos mais conhecidos utilizados na determinação da massa volúmica de líquidos:

A) Picnometria

O picnómetro constitui um padrão de volume fixo. A determinação da massa volúmica de um líquido com um picnómetro processa-se por meio de um método gravimétrico, no qual se enche o picnómetro de volume conhecido, V , e se determina a massa de líquido contido no seu interior, m , através da pesagem numa balança. Recorrendo à equação 2.1, é possível conhecer a massa volúmica, ρ , do líquido em análise (figura 2.1 A).

É possível também determinar a massa volúmica de um sólido recorrendo a um picnómetro. Colocando a amostra sólida dentro do picnómetro, preenchendo o restante espaço com um líquido de massa volúmica conhecida, é possível, sabendo a massa do líquido, determinar a massa da amostra sólida. Conhecendo o volume do picnómetro e do líquido, sabe-se então o volume da amostra sólida e com estas duas características é então possível determinar a massa volúmica do sólido (figura 2.1 B) [25].



Figura 2. 1 - Picnómetros A: Líquidos; B: Sólidos.

B) Hidrometria

Um hidrómetro é um instrumento de medição de vidro composto por uma haste onde se encontra uma escala inscrita (figura 2.2 A), que quando posto a flutuar num líquido, encontra um estado de equilíbrio entre as forças ascendentes (força de impulsão devida à deslocação do volume do líquido e força de impulsão do ar) e as forças descendentes (força gravítica e força devida à tensão superficial do líquido) (figura 2.2 B). Pelo ponto de intersecção do líquido com a escala marcada no instrumento, determina-se diretamente a massa volúmica do líquido em medição [24, 25].

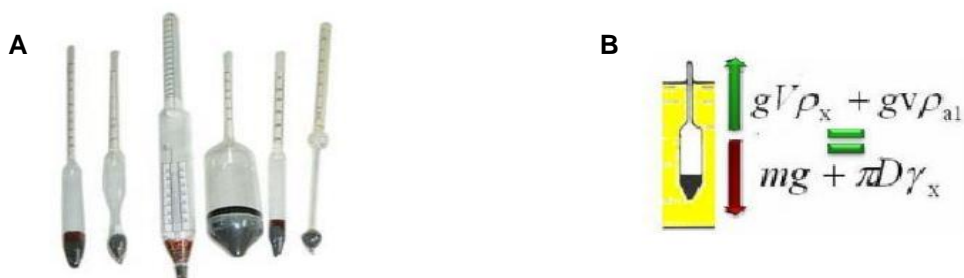


Figura 2. 2 - A: Vários tipos de hidrómetros; B: Esquema do equilíbrio das forças ascendentes e descendentes a atuar num hidrómetro que flutua livremente num líquido.

C) Densímetro de tubo vibrante

Em 1967 foi apresentado pela empresa Anton Paar GmgH o primeiro densímetro digital para líquidos e gases baseado no princípio do tubo vibrante em forma de U de Hans Stabinger e Hans Leopold. Contudo, este processo apresentava um erro induzido pela viscosidade da amostra. Em 1998 foi desenvolvido por Hans Stabinger o densímetro de tubo vibrante (Paar DMA 5000) (figura 2.3), com uma nova célula de medição que aplica a correção devida à viscosidade da amostra.

Este método permite determinar a massa volúmica de uma amostra numa única medição. O princípio de funcionamento destes instrumentos é baseado na lei da oscilação harmónica que, ao induzir uma corrente eletromagnética no tubo que contém a amostra, após calibração com materiais de referência é capaz de determinar, através da frequência e do período da vibração, a massa volúmica do líquido em análise.

Esta metodologia foi utilizada também para determinar a massa volúmica das amostras utilizadas neste estudo, de forma a comparar os resultados obtidos pelo método objeto do estudo com este método mais direto e utilizado regularmente [24, 26].



Figura 2. 3 - Densímetro de tubo vibrante DMA 5 000 da Anton Paar, padrão do LPL-IPQ.

D) Pesagem hidrostática

O método do estudo em causa é o de pesagem. Este método foi inicialmente realizado numa balança hidrostática inventada por Galileu Galilei (figura 2.4), e rege-se pelo princípio de Arquimedes. De uma forma simples, este método permite a determinação da massa volúmica de um líquido, através do estudo da força de impulsão sentida dentro do mesmo.

Este processo será referido com mais detalhe posteriormente, visto ser o processo pelo qual se irá determinar a massa volúmica dos líquidos, resultando num estudo que determinará a validação do sistema utilizado [24].

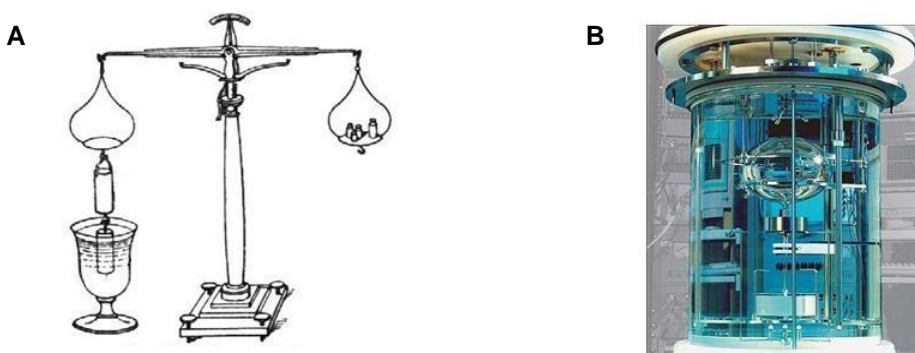


Figura 2. 4 - A: Balança hidrostática do tipo idealizado por Arquimedes; B: Balança hidrostática utilizada no *Physikalisch-Technische Bundesanstalt* (PTB).

2.2.3. Padrões de massa volúmica

Um padrão consiste na realização da definição de uma dada grandeza com um valor determinado ao qual está associado uma incerteza padrão, tomado como referência. A realização de uma definição de uma dada grandeza pode ser fornecida por um sistema de medição, por uma medida materializada ou por um material de referência. Foi necessário por

parte da sociedade criar, para diversas áreas, padrões de referência, que são padrões concebidos para a calibração de outros padrões de grandezas da mesma natureza. Estes são normalmente designados de Materiais de Referência Certificados (MRC). Existem dois tipos principais de padrões de massa volúmica, os padrões líquidos e padrões sólidos [22, 27].

Ao determinar o valor absoluto de massa volúmica, a medida deve ser rastreável tanto ao padrão da massa, definido pelo protótipo internacional do quilograma, como ao padrão do comprimento relativo ao comprimento de onda de lasers estáveis às radiações recomendadas [28].

A) Padrões líquidos

Um dos padrões líquidos de massa volúmica mais utilizados é a água. No final dos anos 90 o BIPM realizou a sua determinação, através de pesagem hidrostática, recorrendo-se a um cubo de vidro pesado dentro e fora da água, de volume conhecido através de um processo de interferometria ótica, processo este que permite determinar o volume de um sólido de formato simples e com uma incerteza padrão de 1×10^{-7} . Nessa altura foi então determinado por Guillaume que a massa volúmica da água a 4°C e a 101325 kPa era $999,972\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Por esta altura ainda não era conhecida a composição isotópica da água, pelo que a incerteza deste processo era elevada. Dado que o efeito isotópico não é de simples determinação, pois as médias deste efeito na água das chuvas em vários locais no mundo, são diferentes, bem como o efeito do processo de destilação pode também alterar esta composição, induzindo em incertezas padrão relativas combinadas superiores a 5×10^{-6} , além de que a amostra de água utilizada pelo BIPM se perdeu, tornando-se necessário definir uma incerteza padrão relativa combinada de cerca de 4×10^{-6} . Este líquido não só é económico, como facilmente acessível, não tóxico, fácil de manusear, não corrosivo, mantém-se no estado líquido nos intervalos de temperatura utilizados e a sua massa volúmica é conhecida com elevado grau de exatidão. As desvantagens passam pelo desconhecimento sobre os gases nele dissolvidos, sobre as suas composições isotópicas e possíveis contaminações que aumentam a incerteza. Desfavorável ainda é a sua tensão superficial elevada (75 mN/m) que pode causar alguns problemas na pesagem hidrostática e que podendo ainda variar com a contaminação da superfície, aumenta deste modo a incerteza do método [24, 28].

Outro líquido utilizado como padrão é o mercúrio. O conhecimento da sua massa volúmica é essencial tendo em conta que é também utilizado em colunas de mercúrio, padrões primários de pressão. A massa volúmica absoluta do mercúrio foi determinada, em 1957 e 1961, no *National Physical Laboratory* (NPL) onde foram utilizados dois processos, a pesagem hidrostática e a picnometria. No primeiro método foi colocado um cubo de tungsténio dentro de um banho de mercúrio e foi possível determinar a sua massa através das alterações, devidas aos efeitos de impulsão, registadas numa balança. Com um interferómetro de Michelson foi determinado o volume deste mesmo cubo, e consequentemente a massa volúmica do mercúrio. O segundo método consistiu na utilização de um cubo oco de quartzo fundido, de dimensões conhecidas, que se encheu com mercúrio, e pela diferença entre o valor das massas do cubo vazio e cheio de mercúrio, foi determinada a massa volúmica do mercúrio. A partir dos resultados obtidos com estes dois ensaios, e após ser feita a análise a várias amostras de mercúrio, considera-se o valor da massa volúmica média, convertida para a Escala Internacional de Temperatura, ITS-90, a 20°C e 101325 kPa , $13545,854\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. No entanto, visto que o mercúrio natural é composto por uma mistura de sete isótopos estáveis, a sua massa volúmica depende da origem da amostra bem como do seu processo de purificação. Sendo este valor apenas válido para a amostra de mercúrio mantida no NPL, é atribuída uma incerteza padrão relativa combinada de 2×10^{-6} à massa volúmica do mercúrio, quando esta não é determinada [27].

B) Padrões sólidos

Os padrões sólidos podem ser classificados em duas categorias, a dos pós e dos sólidos com qualquer forma geométrica. Por sua vez, materiais sólidos noutras formas podem ser agrupados em materiais que podem ser transformados em corpos de forma geométrica regular, com superfícies lisas impermeáveis e que sejam capazes de obter um bom grau de polimento [22].

Existem diversos métodos de determinação da massa volúmica dos pós, mas cada um deles consiste basicamente em deixar escoar o pó por um funil, com um orifício de diâmetro específico, para uma medida volumétrica calibrada. Os métodos apenas diferem na forma em como o pó é recebido, ou seja, aquando da receção do pó, a medida volumétrica é escoada, rodada ou sujeita a vibração. A massa do pó é então determinada, sendo a sua massa volúmica calculada com o conhecimento da medida volumétrica calibrada. Quando necessário pode ser misturado um líquido de massa volúmica conhecida, para ocupar o espaço entre grãos do pó, e através das relações entre massas e entre volumes dos dois materiais misturados e separados, é então possível calcular a massa volúmica do pó em questão [22, 28].

São vários os materiais com que são feitos os padrões sólidos. Nos institutos de metrologia de países altamente industrializados, silício, zerodur, quartzo e vidro de expansão ultrabaixa são utilizados, visto serem passíveis de se transformar em sólidos com formas específicas e perfeitas. Uma das formas inicialmente utilizada era o cubo, utilizado como referido anteriormente para a determinação da massa volúmica do mercúrio, pois o seu volume pode ser facilmente derivado de medições, por interferometria ótica, entre faces opostas. Apesar do valor desta massa volúmica, então determinada, ser ainda utilizado como dado de referência para a determinação da massa volúmica absoluta do mercúrio, a utilização do cubo levava a uma incerteza elevada, devido a este ser uma forma suscetível de ser danificada nos vértices e arestas, sendo que essas perdas de volume são muito complicadas de determinar, conduzindo a incertezas relativamente grandes. É por isso que atualmente são mais utilizados padrões de formato esférico. Este formato é mais aconselhado, pois as atuais técnicas de fabrico permitem a obtenção de excelentes esfericidades, apresentando uma baixa incerteza. O volume da esfera é calculado através do diâmetro desta, sendo que o diâmetro médio é calculado através dos diâmetros medidos em várias direções [28, 29].

O primeiro padrão sólido de massa volúmica usando uma esfera, foi pela primeira vez realizado no *National Institute of Standards and Technology* (NIST), em 1972. Esta experiência foi conduzida com o intuito de desenvolver um padrão sólido para a massa volúmica e também para a determinação da constante de Avogadro, N_A , através do método de Raio-X para a massa volúmica de cristais (XRCD), onde esta constante foi determinada pelas medidas absolutas da distância entre as unidades celulares, a , da massa volúmica, ρ , e da massa molar, M num cristal de silício. Devido à simetria cúbica do cristal de silício, entre os seus oito átomos na célula, a constante de Avogadro é obtida pela equação 2.8:

$$N_A = \frac{8M}{\rho a^3} \quad \text{Equação 2.8}$$

N_A – constante de Avogadro (mol^{-1});

M – massa molar (g/mol);

a – distância entre unidades celulares (m).

Para determinar a massa volúmica de um cristal de silício, recorreu-se a esferas de aço, cujos diâmetros foram determinados por interferometria ótica. Quando utilizadas como padrões absolutos de volume, permitiram a determinação da massa volúmica dos cristais de silício, por pesagem hidrostática, que após calibração passaram então a ser utilizados como padrões sólidos de massa volúmica [29].

2.3. PESAGEM HIDROSTÁTICA

A pesagem hidrostática é um método utilizado na medição da massa volúmica de gases, líquidos e sólidos através da determinação das forças atuantes num sólido quando imerso num líquido. Este método é baseado no princípio de Arquimedes, que diz que a força de impulsão (força vertical ascendente) que atua num sólido quando mergulhado num líquido é igual ao peso (massa multiplicada pela aceleração gravítica) do volume do líquido deslocado pelo sólido.

Como a pesagem hidrostática é um método diferencial para medir a massa volúmica de uma amostra, é necessário um padrão absoluto de massa volúmica para determinar esta propriedade da mesma. O material mais utilizado como padrão para massa volúmica é a água. Em 2001, uma formulação recomendada para este fim, foi atribuída pelo CIPM, para a expressão da massa volúmica da água com composição isotópica específica. Usando esta formulação, a massa volúmica de materiais sólidos pode ser determinada por pesagem hidrostática na água [29].

Quando um sólido de volume V é imerso num líquido com massa volúmica ρ , sujeito à aceleração gravítica g , a força de impulsão que atua neste é expressa pela multiplicação destes três parâmetros. A causa deste efeito pode ser explicada considerando a pressão hidrostática que atua na superfície do sólido. A força de impulsão causa um movimento ascendente no corpo dentro do líquido, até entrar em equilíbrio com o peso do mesmo [29].

Como o coeficiente de expansão volumétrico de um líquido é consideravelmente superior ao de um sólido, deve-se ter em conta que são necessárias medições exatas da temperatura para a determinação da massa volúmica. Na pesagem hidrostática, a água, apesar da sua elevada tensão superficial, é preferível a líquidos orgânicos, visto ter um menor coeficiente de expansão [29].

2.3.1. Determinação da massa volúmica de líquidos por pesagem hidrostática

2.3.1.1. Pesagem no ar

Para a determinação da massa volúmica de um líquido é necessário previamente determinar a massa do objeto padrão no ar (figura 2.5 A), ou seja, antes da imersão no líquido. A massa volúmica de um objeto homogêneo de forma simples (esférico, cúbico, retangular) pode ser determinada calculando o volume, V , do mesmo, através da variação da massa, m , por pesagem no ar, massa aparente ou de indicação da esfera no ar, W_{sa} , e da massa volúmica do ar com o corpo no ar, ρ_{a1} . Por forma a determinar o erro da massa do objeto padrão, são efetuadas pesagens alternadas entre massas padrão, cuja massa é igualmente determinada por pesagem na balança (figura 2.5 B), e o objeto padrão, sendo então possível determinar a massa do mesmo que será posteriormente inserido no líquido para a pesagem hidrostática.

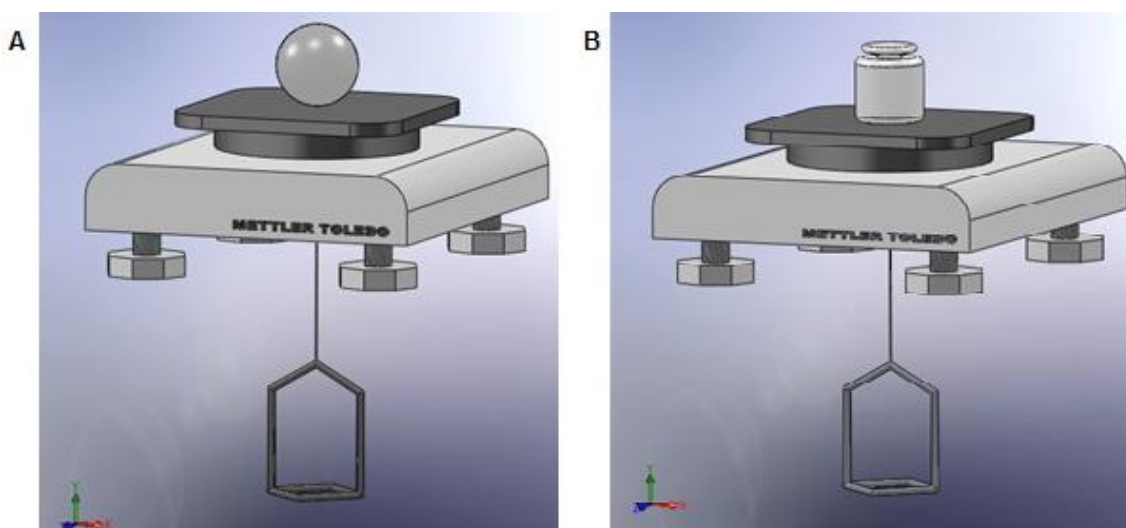


Figura 2. 5 - Representação esquemática da pesagem no ar; A: Pesagem da esfera padrão; B: Pesagem das massas padrão.

É muito importante a distinção entre os vários conceitos: massa real, massa aparente e massa convencional de um corpo. A massa real de um objeto equivale à sua massa “verdadeira”, isto é, à massa do objeto no vazio. A massa aparente é a massa que o objeto “aparenta” ter, isto é, é a indicação dada por uma balança para a massa do mesmo nas condições ambientais no momento da pesagem. A massa convencional³ é a massa do objeto convertida para as condições definidas por convenção para que seja possível efetuar uma comparação credível e fiável entre resultados de diferentes laboratórios, visto ser impossível recriar as mesmas condições ambientais nos mais diversos locais de ensaio existentes.

Como tal, a massa convencional relaciona-se com a massa real de um objeto pela equação 2.9 [19]:

$$m_c \left(1 - \frac{\rho_{0ar}}{\rho_{ref}} \right) = m \left(1 - \frac{\rho_{0ar}}{\rho_m} \right) \quad \text{Equação 2.9}$$

Em que,

m_c – massa convencional do corpo (kg);

ρ_{0ar} – massa volúmica padrão do ar (kg m^{-3});

ρ_w – massa volúmica das massas padrão de referência (kg m^{-3});

m – massa real do corpo (kg);

ρ_m – massa volúmica do corpo (kg m^{-3}).

Também é possível relacionar a massa aparente, ou massa de indicação, com a massa real do corpo pela equação 2.10 [19]:

$$W = m \left(1 - \frac{\rho_{a1}}{\rho_m} \right) \quad \text{Equação 2.10}$$

Onde,

W – massa aparente do corpo, ou massa de indicação (kg);

³ A massa convencional de um corpo é igual ao valor da massa de um padrão de referência virtual de massa volúmica $8\,000 \text{ kg/m}^3$, que o equilibra numa atmosfera de massa volúmica $1,2 \text{ kg/m}^3$, à temperatura de 20°C .

ρ_{a1} – massa volúmica do ar na altura da pesagem do corpo no ar (kg m^{-3}).

Como referido anteriormente, o padrão sólido utilizado é uma esfera de silício. Assim, a impulsão do ar deve ser tomada em conta. Apenas se o volume do líquido e das massas fosse o mesmo é que a massa e a massa aparente teriam o mesmo valor.

Portanto, de acordo com a figura 2,6, duas forças atuam sobre a esfera, a força gravítica, ou seja, o seu peso, P_s , e a força de impulsão causada pelo ar, I_s . O mesmo se aplica às massas padrão, isto é, o seu peso, P_w , e também a impulsão do ar, I_w [19].

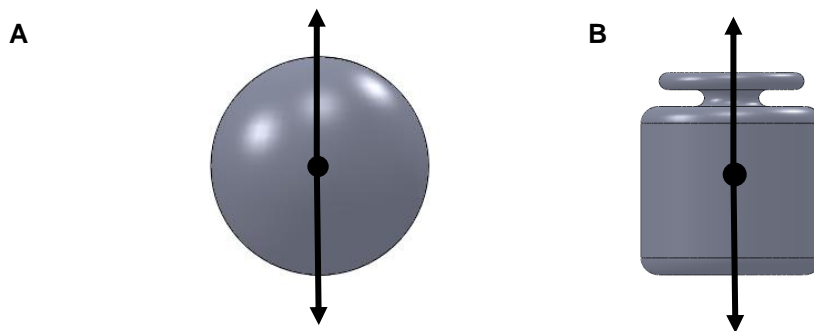


Figura 2. 6 - Representação esquemática das forças atuantes na esfera padrão (A) e numa massa padrão de referência (B) quando pesadas no prato da balança.

Nota: este ensaio deve contemplar o suporte utilizado para a imersão da esfera no líquido, no entanto, como este está sempre presente nos ensaios, ignora-se esta parcela na equação, visto que se anula aquando dos cálculos.

Então, para a equação geral das forças atuantes, para cada corpo, equações 2.11 e 2.12, têm-se:

Para a esfera: $I_s = P_s \leftrightarrow \rho_{a1} \times V_s \times g = m_{sa} \times g$ **Equação 2.11**

Para as massas padrão: $I_w = P_w \leftrightarrow \rho_{a1} \times V_w \times g = m_w \times g$ **Equação 2.12**

I_s – força de impulsão da esfera (N);

P_s – força gravítica da esfera (N);

I_w – força de impulsão das massas padrão de referência (N);

P_w – força gravítica das massas padrão de referência (N);

V_s – volume da esfera (m^3);

V_w – volume das massas padrão de referência (m^3);

g – aceleração gravítica (m/s^2);

m_{sa} – massa da esfera no ar (kg);

m_w – massa das massas padrão de referência (kg).

Sendo o objetivo a determinação do equilíbrio entre as massas de referência e a esfera, tem-se:

$$\rho_{a1} \times V_s \times g - m_{sa} \times g = \rho_{a1} \times V_w \times g - m_w \times g$$
 Equação 2.13

O volume das massas de referência pode ser determinado pela equação 2.14:

$$V_w = \frac{m_w}{\rho_w} \quad \text{Equação 2.14}$$

Então,

$$\rho_{a1} \times V_s \times g - m_{sa} \times g = \rho_{a1} \times \frac{m_w}{\rho_w} \times g - m_w \times g \quad \text{Equação 2.15}$$

Resolvendo a equação 2.15 em ordem à massa da esfera no ar, obtém-se a equação 2.16.

$$m_{sa} = m_w \left(1 - \frac{\rho_{a1}}{\rho_w} \right) + \rho_{a1} \times V_s \quad \text{Equação 2.16}$$

Outro método de determinação da massa da esfera consiste no cálculo da mesma diferença entre massas da esfera e massas padrão, cuja diferença deve ser determinada pela equação 2.17.

$$\Delta I = \frac{B + B - (A + A)}{2} \quad \text{Equação 2.17}$$

ΔI - valor aparente da diferença entre as massas da esfera e das massas padrão (kg).

Com a média desta diferença é então possível determinar o erro entre a massa da esfera e das massas de referência. No entanto, tal cálculo requer uma correção, visto a diferença indicada pela balança ser um valor aparente, e que para ser aplicado ao valor convencional das massas de referência requer um ajuste às condições ambientais, para transformar então a massa aparente na massa convencional da esfera. Tal correção é feita utilizando a equação 2.18:

$$\Delta I_{convencional} = \Delta I + m_{wN} \left(\rho_{a1} - \rho_{0ar} \right) \left(\frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho_w} \right) \quad \text{Equação 2.18}$$

Sendo,

$\Delta I_{convencional}$ - valor convencional médio da diferença entre as massas da esfera e as massas padrão (kg);

ΔI - valor aparente médio da diferença entre as massas da esfera e das massas padrão (kg);

m_{wN} - massa nominal das massas de referência (kg);

Após esta etapa, é então possível determinar o valor da massa convencional da esfera no ar, $m_{c_{sa}}$, utilizando a equação 2.19:

$$m_{c_{sa}} = \Delta I_{convencional} + m_w \quad \text{Equação 2.19}$$

$m_{c_{sa}}$ - massa convencional da esfera no ar (kg).

Posteriormente esta massa deve ser então, para efeitos de cálculo, convertida em massa real, através da equação 2.9, determinando então a massa real da esfera pesada no ar, m_{sa} .

2.3.1.2. Pesagem no líquido

Na pesagem hidrostática tanto a “perda” de peso do sólido imerso como a massa do volume de líquido deslocado são calculadas. Este método de pesagem é mais preciso quando os instrumentos de pesagem usados têm uma abertura inferior para a suspensão de massas, permitindo que o sólido suspenso por um fio possa ser imerso num líquido termicamente regulado, sendo então designados por balanças hidrostáticas [19].

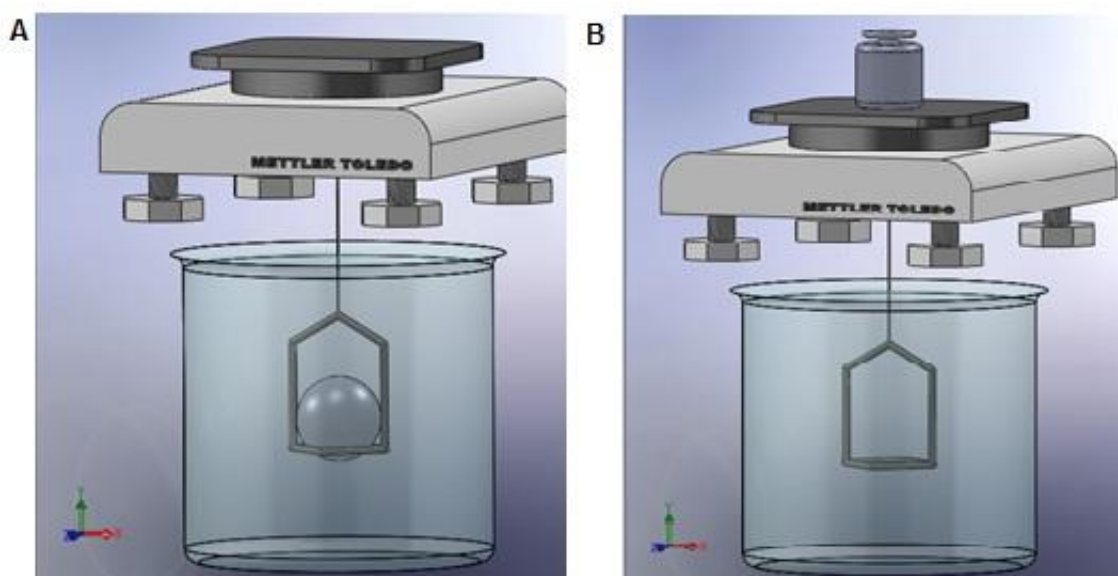


Figura 2.7 - Representação esquemática da pesagem da esfera padrão dentro do líquido em ensaio; A: Pesagem da esfera no líquido; B: Pesagem das massas padrão para esfera no líquido (método de substituição).

Como referido anteriormente, a determinação da massa volúmica de um líquido por pesagem hidrostática é realizado através da pesagem de um corpo de volume conhecido dentro do líquido em análise (figura 2.7 A). Para tal a balança hidrostática possui um dispositivo ao qual é conectado um suporte que permite suspender a esfera possibilitando assim a sua imersão no líquido em teste. O sistema onde é acoplado a célula que contém o líquido e a esfera possui ainda um mecanismo elevatório onde a esfera é apoiada e que, aquando do seu movimento descendente e ascendente, suspende a esfera pelo fio ou remove a esfera desse suporte permitindo a pesagem da esfera e a pesagem com suporte vazio, respetivamente. Este sistema elevatório é coordenado por um programa desenvolvido para o efeito no *software LabView*.

Existem duas metodologias para a realização da pesagem hidrostática: por pesagem direta ou por pesagem de substituição. A pesagem direta é feita em duas partes, uma onde a esfera é apoiada no suporte e é pesada, e outra em que a esfera está fora do suporte e é feita uma pesagem em vazio (sendo o suporte da esfera sempre incluído nas pesagens). Para o método de substituição, o processo é semelhante, sendo que a pesagem em vazio é substituída por uma pesagem de massas de referência equivalentes à massa da esfera no líquido [19]. Para minimizar, tanto quanto possível, a incerteza causada pelo contacto do líquido com o fio, deve ser utilizado um fio com o menor diâmetro possível, mas resistente o suficiente para suspender a esfera [19].

Como referido anteriormente, para a determinação da massa volúmica de um líquido é necessária a realização de dois ciclos de pesagens: uma pesagem em vazio, onde se determina a massa do suporte vazio e uma com o padrão de volume suspenso no suporte, onde se determina a massa do conjunto esfera e suporte dentro do líquido. A massa da esfera dentro do líquido é então determinada pela diferença entre os valores obtidos nos dois ciclos de pesagens anteriores. A massa volúmica do líquido, ρ_L , é determinada através da massa da esfera no ar, m_{sa} , e no líquido, m_{sl} , e da massa volúmica das massas de referência, ρ_w , e da massa volúmica do ar, ρ_{a2} durante a pesagem da esfera no líquido [19, 30].

A figura 2.8 A é uma representação esquemática das forças atuantes sobre a esfera padrão, que sofre uma força de impulsão, I_s , e o seu peso, P_s , e que neste caso são afetadas pela massa volumica do líquido e pela massa do objeto no líquido. Na figura 2.8 B é apresentado o diagrama de corpo livre das massas padrão que estão sujeitas também a uma força de impulsão, I_w , e ao seu peso, P_w , e que, quando colocadas na balança, devem ter a massa equivalente à massa do objeto padrão dentro do líquido.

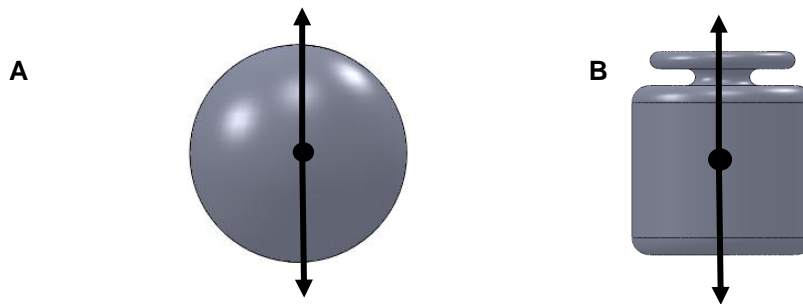


Figura 2. 8 – Representação esquemática das forças atuantes na esfera padrão (A) e numa massa padrão de referência (B) aquando da pesagem da esfera no líquido.

NOTA: a massa padrão de referência foi pesada no prato da balança.

$$m_{sa} - V_s \times \rho_L = m_{sl} \left(1 - \frac{\rho_{a2}}{\rho_w} \right) \quad \text{Equação 2.20}$$

ρ_{a2} – massa volúmica do ar durante a pesagem da esfera imersa no líquido (kg/m^3);

ρ_L – massa volúmica do líquido (kg/m^3);

m_{sl} – massa da esfera no líquido (kg).

Substituindo a equação 2.16 na equação 2.20, e resolvendo em ordem a V_s , obtém-se:

$$V_s = \frac{m_{sa} \left(1 - \frac{\rho_{a1}}{\rho_w} \right) - m_{wl} \left(1 - \frac{\rho_{a2}}{\rho_w} \right)}{\rho_L - \rho_{a1}} \quad \text{Equação 2.21}$$

m_{wl} – massa das massas de referência equivalente à massa da esfera no líquido (kg);

O algoritmo de cálculo do volume da esfera é apresentado na equação 2.21. Embora o silício, material pelo qual é composto a esfera, tenha um coeficiente de expansão volumétrico baixo, as oscilações da temperatura do líquido influenciam o seu volume. Como tal, é utilizada a equação 2.22 que permite esta correção da variação do volume com a temperatura. Os coeficientes foram calculados pela equação de Okaji [30, 31]. Para a expansão linear térmica do silício, para uma temperatura de referência, t_0 , igual a temperatura alvo a que se pretende para esfera.

$$V_{k0} = V_s \left(1 + A1 \, t_L - t_0 + A2 \, t_L - t_0^2 + A3 \, t_L - t_0^3 + A4 \, t_L - t_0^4 -1 \right) \quad \text{Equação 2.22}$$

Sendo:

V_{k0} – volume à temperatura alvo °C ; $A1 - 7,674 \times 10^{-6}$; $A3 - 2,862 \times 10^{-11}$;
 t_L – temperatura do líquido (°C); $A2 - 1,341 \times 10^{-8}$; $A4 - 4,965 \times 10^{-14}$.
 t_0 – temperatura de referência (°C);

Tendo em conta esta correção, a equação 2.20 passa a contemplar o volume da esfera em função da temperatura, t , isto é, V_s é substituído por V_{k0} . Além disso, pela equação 2.1, obtém-se a equação 2.23.

$$\rho_L = \frac{m_{sa} - m_{sl}}{V_{k0}} \left(1 - \frac{\rho_{a2}}{\rho_w} \right) \quad \text{Equação 2.23}$$

A massa volúmica de um sólido pode também ser determinada através de um líquido padrão por pesagem hidrostática, pelo que a massa volúmica do líquido se torna uma grandeza de determinação essencial. Do mesmo modo, a massa volúmica de líquidos também pode ser determinada por pesagem hidrostática, desde que haja um sólido padrão com um volume previamente determinado.

Na pesagem hidrostática, se a célula de carga de uma balança eletromagnética se encontrar completamente imersa num líquido eletricamente isolante, o efeito das bolhas de ar pode ser evitado [19]. O efeito das bolhas de ar pode ser, também, minimizado se for utilizado um líquido de baixa tensão superficial em substituição da água, no entanto o coeficiente de expansão térmico tende a aumentar.

O efeito das bolhas de ar na água é relevante para determinados processos. A água, sendo mundialmente designado como um líquido padrão, devido às suas propriedades físico-químicas, sofre bastante com este efeito. Nesse sentido é frequente recorrer-se a processos de desarejamento. Será explicado mais à frente (capítulo III) o processo a recorrer para este fim [19].

2.4. CONDIÇÕES DE REFERÊNCIA

Por uma questão de correlação e comparação de resultados, é necessário que estes sejam convertidos às condições de referência de pressão e temperatura para que em posteriores análises pelos vários laboratórios de metrologia de todo o mundo, seja possível uma comparação credível de valores e para que se tenha a noção do quanto certos parâmetros no decorrer de ensaios, afetam os resultados desses mesmos ensaios.

Como tal, o volume da esfera deve ser corrigido para as condições de referência pela equação 2.24 [30]:

$$V_{k, t_0, p_0} = V_{k0} (1 - k_k (p - p_0)) \quad \text{Equação 2.24}$$

Onde,

V_{k, t_0, p_0} – volume da esfera às condições de referência (m^3);
 V_{k0} – volume da esfera à temperatura alvo (m^3);
 k_k – fator de compressibilidade da esfera ($1,20(1) \times 10^{-9} \text{hPa}^{-1}$);
 p – pressão atmosférica no momento do ensaio (Pa);
 p_0 – pressão atmosférica de referência (101325 Pa).

Também a massa volúmica do líquido requer uma correção para as condições de referência, através da equação 2.25:

$$\rho_{t_0, p_0} = (\rho_L - \gamma_{\text{liquido}} (t_L - t_0)) (1 + k_{\text{liquido}} (p_0 - p)) \quad \text{Equação 2.25}$$

Sendo,

ρ_{t_0, p_0} – massa volúmica do líquido às condições de referência (kg/m^3);

ρ_L – massa volúmica do líquido (kg/m^3);

γ_{liquido} – coeficiente de expansão térmico do líquido ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$);

t_L – temperatura do líquido ($^{\circ}\text{C}$);

t_0 – temperatura de referência ($^{\circ}\text{C}$);

k_{liquido} – compressibilidade isotérmica do líquido (hPa^{-1}).

2.5. MASSA VOLÚMICA DO AR

A massa volúmica do ar é um parâmetro de grande influência nas mais diversas áreas da metrologia, incluindo na determinação da massa, da massa volúmica de sólidos e líquidos, do volume, entre outras. Torna-se deste modo de crucial importância o correto cálculo na determinação da massa volúmica do ar e da sua incerteza associada.

A massa volúmica do ar normalmente não é determinada diretamente, mas sim calculada usando as medições experimentais da temperatura do ar, da pressão atmosférica e a da humidade relativa [32].

Para tal determinação da massa volúmica do ar, é necessário recorrer a uma equação de estado, a equação dos gases perfeitos, equação 2.26 [33, 34]:

$$pV = nZRT \quad \text{Equação 2.26}$$

n – quantidade de substância (mol);

Z – fator de compressibilidade;

R – constante universal dos gases ideais ($8,314472 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$);

T – temperatura absoluta do ar (K).

Qualquer gás é composto por um determinado número de moles e sendo que qualquer gás tem um fator de compressibilidade que depende da temperatura, este fator também entra na equação.

Substituindo na equação 2.26, e resolvendo em ordem à massa volúmica, obtém-se a equação 2.27 [33, 34]:

$$V = \frac{m}{\rho}; n = \frac{m}{M_a}$$

$$pV = \frac{m}{M} ZRT \Leftrightarrow p = \rho \frac{ZRT}{M_a} \Leftrightarrow \rho = \frac{pM_a}{ZRT} \quad \text{Equação 2.27}$$

O ar atmosférico contém uma humidade relativa. É, por isso, composto por uma fração molar de vapor de água, x_v , e por uma fracção molar de ar seco, $1 - x_v$ [33, 34]. Pela equação 2.28 obtém-se a massa molar.

$$M = M_a (1 - x_v) + \frac{M_v}{x_v} \quad \text{Equação 2.28}$$

M_a – massa molar do ar húmido ($28,96546 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$);

x_v – fracção molar de vapor de água;

M_v – massa molar da água ($18,01528 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Como referido anteriormente, o método habitual de cálculo da massa volúmica do ar consiste na aplicação da fórmula recomendada pelo CIPM-2007, onde são utilizadas medições da temperatura, pressão e humidade relativa. Portanto a massa volúmica do ar é calculada usando a equação 2.29:

$$\rho_a = \frac{pM_a}{ZRT} \left(1 - x_v \right) \left(1 - \frac{M_v}{M_a} \right) \quad \text{Equação 2.29}$$

ρ_a – massa volúmica do ar (kg/m^3);

A equação 2.29 é utilizada para determinar a massa volúmica do ar, a qual tem uma incerteza relativa da equação de $\pm 1 \times 10^{-4}$ [33, 34]. A massa volúmica do ar pode variar entre $1,1 \text{ kg}/\text{m}^3$ e $1,3 \text{ kg}/\text{m}^3$. Este gradiente equivale a uma variação 25 mg numa massa de 1 kg com volume de 125 cm^3 . Ponderando condições ambientais de temperatura, 20°C , pressão atmosférica, 101325 Pa, e humidade relativa de 50%, a massa volúmica do ar é de $1,2 \text{ kg}/\text{m}^3$, valor utilizado tipicamente nos laboratórios, que sendo locais com atmosfera controlada, deverão ter um valor de massa volúmica do ar de $1,2 \text{ kg}/\text{m}^3 \pm 5\%$.

2.5.1. Massa molar do ar seco

A massa molar do ar seco é a média das massas molares M_i , das suas diferentes componentes e das suas respetivas frações molares x_i . Supondo a composição do ar constante, obtém-se a equação 2.30.

$$M_a = 28,96546 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{Equação 2.30}$$

Quando é possível medir a concentração de CO_2 presente no ar durante as medições, é possível obter um valor exato da massa molar de ar seco, segundo a equação 2.31:

$$M_a = 28,96546 + 12,011 x_{\text{CO}_2} - 0,0004 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{Equação 2.31}$$

x_{CO_2} – fração molar de dióxido de carbono no ambiente.

A equação 2.29 é obtida da equação recomendada pelo CIPM-2007 [33, 34].

2.5.2. Fator de compressibilidade

O fator de compressibilidade é calculado pela equação 2.32 (as constantes são inalteradas da equação recomendada pelo CIPM-2007) [33, 34]:

$$Z = 1 - \frac{p}{T} \left(a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + b_0 + b_1 t x_v + c_0 + c_1 t x_v^2 + \frac{p^2}{T^2} d + e x_v^2 \right) \quad \text{Equação 2.32}$$

Onde:

t – temperatura do ar ($^\circ\text{C}$); $a_2 = 1,1043 \times 10^{-10} \text{ KPa}^{-1}$; $c_1 = -2,376 \times 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$;
 T – temperatura absoluta do ar K; $b_0 = 5,707 \times 10^{-6} \text{ KPa}^{-1}$; $d = 1,83 \times 10^{-11} \text{ K}^2 \text{ Pa}^{-2}$;

$$\begin{aligned} a_0 &= 1,58123 \times 10^{-6} \text{ KPa}^{-1}; & b_1 &= -2,051 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}; & e &= -0,765 \times 10^{-8} \text{ K}^2 \text{ Pa}^{-2}. \\ a_1 &= -2,9331 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}; & c_0 &= 1,9898 \times 10^{-4} \text{ KPa}^{-1}; \end{aligned}$$

2.5.3. Fração molar de vapor de água, x_v

A fração molar x_v não foi medida diretamente, mas sim determinada inicialmente através da humidade relativa (h) ou da temperatura do “ponto de orvalho” (t_{po}).

A humidade relativa é definida como a razão entre a fração molar do vapor de água no ar húmido (x_v) entre a fracção molar do vapor de água no ar húmido saturado (x_{sv}), à mesma temperatura e pressão:

$$h = \frac{x_v}{x_{sv}} \quad \text{Equação 2.33}$$

x_{sv} é uma função da pressão de saturação do vapor de água (p_{sv}) à mesma temperatura (t). É necessário introduzir um factor de correcção f , denominado factor de fugacidade, o qual depende da temperatura e da pressão. Portanto tem-se a seguinte 2.34:

$$x_{sv} = f(p, t) p_{sv}(t) p^{-1} \quad \text{Equação 2.34}$$

x_{sv} – fração molar de vapor de água no ar húmido saturado;

Substituindo a equação 2.34 na equação 2.33, obtém-se a equação 2.35, para x_v [33, 34]:

$$x_v = hf(p, t) \frac{p_{sv}(t)}{p} \quad \text{Equação 2.35}$$

f – fator de fugacidade;

p_{sv} – pressão de vapor de água na saturação (Pa);

h – humidade relativa.

É importante referir que a humidade relativa se situa no intervalo $0 \leq h \leq 1$, e que normalmente é registada em percentagem, isto é, por exemplo uma leitura da humidade relativa de 53% significa $h = 0,53$ [33, 34].

Em termos da temperatura do “ponto de orvalho” (t_{po}), x_v é determinado pela equação 2.36:

$$x_v = x_{sv}(p, t_{po}) \quad \text{Equação 2.36}$$

t_{po} - Temperatura do “ponto de orvalho” ($^{\circ}\text{C}$).

Que, substituindo na equação 2.34, se obtém a equação 2.37:

$$x_v = f(p, t_{po}) \frac{p_{sv}(t_{po})}{p} \quad \text{Equação 2.37}$$

2.5.4. Fator de fugacidade

Quando se utiliza a humidade relativa para calcular x_v (equação 2.33), o fator de fugacidade, f , é calculado com a temperatura ambiente t , expressa em °C. Quando se utiliza a temperatura do “ponto de orvalho” para calcular x_v (equação 2.37), o fator de fugacidade é calculado com a temperatura do “ponto de orvalho” t_{po} , expressa em °C. Em ambos os casos é utilizada a equação 2.38 [33, 34]:

$$f = \alpha + \beta p + \gamma t^2 \quad \text{Equação 2.38}$$

Onde:

$\alpha - 1,00062$;

$\beta - 3,14 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$;

$\gamma - 5,6 \times 10^{-7} \text{ K}^{-2}$;

t – temperatura do ar (°C).

2.5.5. Pressão de vapor na saturação p_{sv}

A pressão de vapor na saturação, p_{sv} , é determinada pela equação 2.39:

$$p_{sv} = 1 \text{ Pa} \times \exp \left(AT^2 + BT + C + \frac{D}{T} \right) \quad \text{Equação 2.39}$$

$A - 1,2378847 \times 10^{-5} \text{ K}^{-2}$;

$B - -1,9121316 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$;

$C - 33,93711047$;

$D - -6,3431645 \times 10^3 \text{ K}$;

As equações anteriores derivam de interpolações de fórmulas e são válidas apenas para determinados intervalos de temperatura e pressão. Estes intervalos determinam a região de validade de CIPM-2007 e dos seus precedentes. Os intervalos de temperatura e pressão recomendados para a utilização da equação do CIPM-2007, inalteradas da equação original do CIPM-81, são [34]:

$$600 \text{ hPa} \leq p \leq 1100 \text{ hPa}$$

$$15^\circ\text{C} \leq t \leq 27^\circ\text{C}$$

2.6. MASSA VOLÚMICA DA ÁGUA

A água é um líquido cujas propriedades físicas servem como referência em várias áreas da ciência. Em medições da massa volúmica por pesagem hidrostática é o líquido mais utilizado. As medições de massa volúmica da água começaram a ter maior impacto após os resultados das experiências conduzidas por Thiesen e por Chappuis, no início do século XX, num intervalo de temperaturas entre 0°C e 40°C. No entanto na altura ainda não era conhecida a composição isotópica deste líquido. Com o decorrer dos anos, o progresso na ciência e

tecnologia de materiais permitiu aos metrologistas um melhor conhecimento sobre os métodos de determinação da massa volúmica da água [35].

Masui, Fujii e Tanaka conduziram as experiências que determinaram os resultados conhecidos e utilizados atualmente. Através de pesagem hidrostática, recorrendo a dezoito amostras de água, cuja composição isotópica foi conhecida relativamente à *Standard Mean Ocean Water* (SMOW), e três esferas de quartzo fundido, cujo volume foi calculado por interferometria ótica e a massa por métodos convencionais, permitiram a obtenção de um conjunto de dados de noventa pontos.

A massa volúmica da água, ρ_L , como função da temperatura, t , é expressa pela fórmula de Thiesen, desenvolvida em 1995, ainda hoje utilizada pelo BIPM, para um intervalo de temperaturas compreendida entre 0°C e 40°C, à pressão de 101325 Pa [35]:

$$\rho_L = a_5 \left(1 - \frac{t_a + a_1}{a_3} \right)^2 \frac{t_a + a_2}{t_a + a_4} \quad \text{Equação 2.40}$$

Onde:

t_a – temperatura da água (°C);

a_1 – $-3,983035 \pm 0,00067^\circ\text{C}$;

a_2 – $301,797^\circ\text{C}$;

a_3 – $522528,9^\circ\text{C}$;

a_4 – $69,34881^\circ\text{C}$;

a_5 – $999,974950 \pm 0,00084 \text{ kgm}^{-3}$.

2.7. ESFERA DE SILÍCIO

A calibração da massa volúmica de padrões, de equipamentos de medição e de massa de sólidos e líquidos, são efetuados por meio de comparações com padrões de massa volúmica. Apenas há alguns anos atrás se tornou possível a criação de padrões de massa volúmica fabricados em monocristal de silício, quartzo, zerodur, entre outros. A principal desvantagem dos padrões sólidos de massa volúmica, cuja incerteza relativa deve ser menor que a incerteza da massa volúmica da água, está no seu fabrico, já que as esferas devem apresentar uma esfericidade quase perfeita, para poder medir o diâmetro com uma incerteza relativa menor que 5×10^{-7} . A medição em si não representa o problema, pois existem instrumentos que podem dar a dimensão com uma incerteza menor. O problema prende-se com a esfericidade pretendida já que ao calcular a incerteza do volume deve-se introduzir a incerteza do raio ou diâmetro, valor este que depende da mesma esfericidade. O acabamento superficial também deve ser de alta qualidade, pois é dele que depende a eficácia da limpeza que deve ser feita a este tipo de padrões.



Figura 2. 9 - Esfera de silício padrão de volume do LPL-IPQ.

Normalmente, de preferência, fabricam-se esferas devido à ótima relação entre a superfície e o volume, menor superfície exterior face a um maior volume do corpo, o qual permite reduzir ao mínimo os problemas de contaminação superficial, além de que uma esfera não apresenta vértices e arestas agudas facilmente danificáveis, fator que iria aumentar a incerteza na calibração do padrão. Um dos institutos que podem proporcionar este tipo de esferas é a *Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation* (CSIRO), Divisão de Física Aplicada na Austrália, no entanto o seu custo é elevado. É por isso que opcionalmente são utilizadas esferas que não necessitam de uma esfericidade perfeita, calibrando-se por comparação com uma esfera que foi calibrada dimensionalmente num laboratório primário [36].

Na tabela 2.1 apresentam-se algumas das características principais dos cristais de silício [37]:

Tabela 2. 1 - Características dos cristais de silício

Nome	Silício	Massa Volúmica	2,33 g cm ³
Símbolo	Si	Ponto de fusão	1414°C
Número Atómico	14	Raio Atómico	111 pm
Categoria do Elemento	Metaloide	Coefficiente de Expansão Térmica (a 25 °C)	2,6 µm/mK
Massa atómica padrão	28,0855(3)	Volume Atómico	12,1 cm ³ /mol

A. Propriedades físicas do silício

O silício é um sólido à temperatura ambiente, com pontos de fusão e ebulição relativamente altos, 1400°C e 2800°C, respetivamente. O silício apresenta uma maior massa volúmica no estado líquido do que no estado sólido, além disso, ao contrário da maior parte de outras substâncias, quando congelado, expande-se, semelhante ao que acontece com o gelo que é menos denso que a água e tem menos massa por unidade de volume do que a água líquida. Na sua forma cristalina, o silício puro apresenta uma cor cinzenta e um brilho metálico e cristaliza numa estrutura cúbica [37].

B. Propriedades químicas do silício

O silício é um metaloide, que partilha os seus quatro eletrões exteriores, permitindo várias formas de ligação química. Apesar de relativamente inerte como o carbono, o silício reage com halogéneos e dilui-se perante alcaloides, no entanto não tem reação à maioria dos ácidos. Contudo, devido aos seus quatro eletrões de ligação exteriores, fornece ao cristal várias formas de combinação com outros elementos

Inicialmente foi dada maior atenção ao quartzo, em 1787, por Antoine Lavoisier, pela possibilidade de ser um óxido de um elemento químico fundamental. Em 1811 Gay-Lussac e Thénard pensaram ter preparado silício amorfo impuro, através do aquecimento de potássio isolado com tetraflurido de silício, mas não purificaram nem caracterizaram o resultado, além de não o terem identificado como um novo elemento. Apenas em 1824, Berzelius preparou silício amorfo usando aproximadamente o mesmo método que Gay-Lussac, mas purificando o produto para um pó castanho através de sucessivas lavagens. Foi então identificado o silício como um novo elemento [37].

As principais vantagens de se usarem cristais de silício como padrão de massa volúmica para pesagem hidrostática são as que se enumeram [22, 38]:

- Os cristais de silício, não apresentam degradação da sua pureza química quando são utilizados para pesagem hidrostática a temperaturas ambientes sob pressão

atmosférica, isto é, apresentam uma elevada estabilidade temporal. Devido à elevada tensão superficial da água, facilmente se formam bolhas na superfície dos sólidos em estudo, causando alterações nas forças medidas pela balança. Quando os cristais de silício são usados como padrão de massa volúmica, podem ser utilizados líquidos orgânicos com baixa tensão superficial em substituição da água, sendo muito menos propenso à existência de bolhas de ar. O silício tem uma elevada estabilidade superficial, pois é formada uma película de óxido de silício, em toda a superfície do sólido, em cerca de um minuto. Depois disso as alterações ocorrem a uma baixa velocidade. Quando a tensão superficial de um líquido é baixa, o efeito de menisco no fio em suspensão, é menos notável.

- Os valores do coeficiente de expansão e de compressibilidade isotérmica dos cristais de silício estão bem documentados para um grande intervalo de temperaturas e de pressões. Este é um material muito homogéneo, levando a que a sua degradação devido ao tempo ou à sua utilização, cause uma perda de massa e volume igualmente proporcional, permitindo que a sua massa volúmica se mantenha constante. É um material facilmente maquinável, de fácil polimento e acabamento superficial, além de que, atualmente é acessível tanto em termos de mercado como em preço.
- Os cristais de silício são materiais pouco densos, sendo a sua massa volúmica cerca de $2329 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ a 20°C [37] à pressão atmosférica. Quanto maior for a proximidade entre o valor das massas volúmicas de um sólido e de um líquido, mais reduzidas será a incerteza de determinação da massa volúmica. Tendo em conta a gama de massas volúmicas para líquidos estáveis com baixas tensões superficiais, os cristais de silício são os melhores materiais para serem utilizados como padrões de massa volúmica.
- O seu coeficiente de expansão é baixo, apenas $2,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [37]. Também a sua condutividade térmica é boa, o que não interfere com as descargas electroestáticas aquando da pesagem, ao contrário do que acontece com materiais como vidro de ultra baixa expansão ou quartzo.

2.8. ESTIMATIVA DA INCERTEZA

Quando um resultado analítico de uma medição de uma quantidade é apresentado, é importante e obrigatória que seja também apresentada uma indicação quantitativa da qualidade deste, para que em posteriores utilizações, os utilizadores tenham conhecimento da fiabilidade e credibilidade destes resultados. É impossível decidir se um resultado é viável sem o conhecimento da sua incerteza associada, sendo esta que define a qualidade desse mesmo resultado.

O conceito de incerteza como um atributo quantificável é relativamente recente na história da medição. Já o erro e a sua análise têm feito parte da ciência da medição a, sendo que atualmente é geralmente reconhecido que, quando já todas as componentes de erro conhecidas ou mesmo estimadas são calculadas e feitas as devidas correções, ainda assim resta uma incerteza sobre a fiabilidade das correções do resultado, sendo esta uma dúvida de quão bem o resultado da medição representa o valor da quantidade a ser medida. Desta forma, a incerteza é fundamental em diversas situações como [39, 40]:

- Calibração de instrumentos de medição, equipamentos e padrões de modo a verificar se os mesmos se encontram dentro das tolerâncias definidas;
- Na aprovação de um resultado proveniente de ensaios;
- Na verificação da conformidade de resultados na área legal;
- No controlo da aprovação ou não aprovação de uma amostra.

A expressão de um resultado de medição só está completa quando contém o valor atribuído à mensuranda (grandeza que se pretende medir, segundo o VIM - Vocabulário Internacional de Metrologia [27]) e a incerteza de medição associada a esse valor. A incerteza

de medição é o parâmetro associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão de valores que podem ser razoavelmente atribuídos à mensuranda [41].

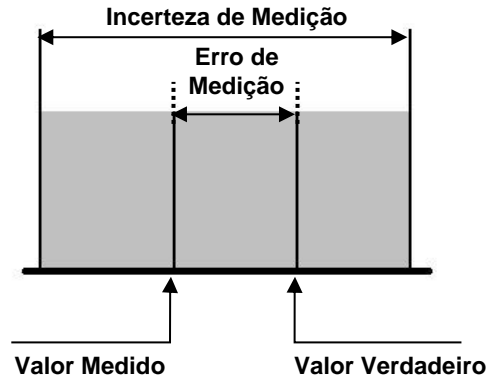


Figura 2. 10 - Incerteza no resultado da medição.

Para estimar a incerteza de medição segue-se, usualmente, o procedimento aconselhado pelo Guia para a Expressão da Incerteza na Medição (GUM) que consiste resumidamente, em especificar o processo de medição, identificar as componentes de incerteza, quantificar as mesmas, calcular a incerteza combinada e expandida. De seguida apresenta-se um fluxograma com a estruturação do procedimento (adaptado de [40, 42]) [40, 42]:

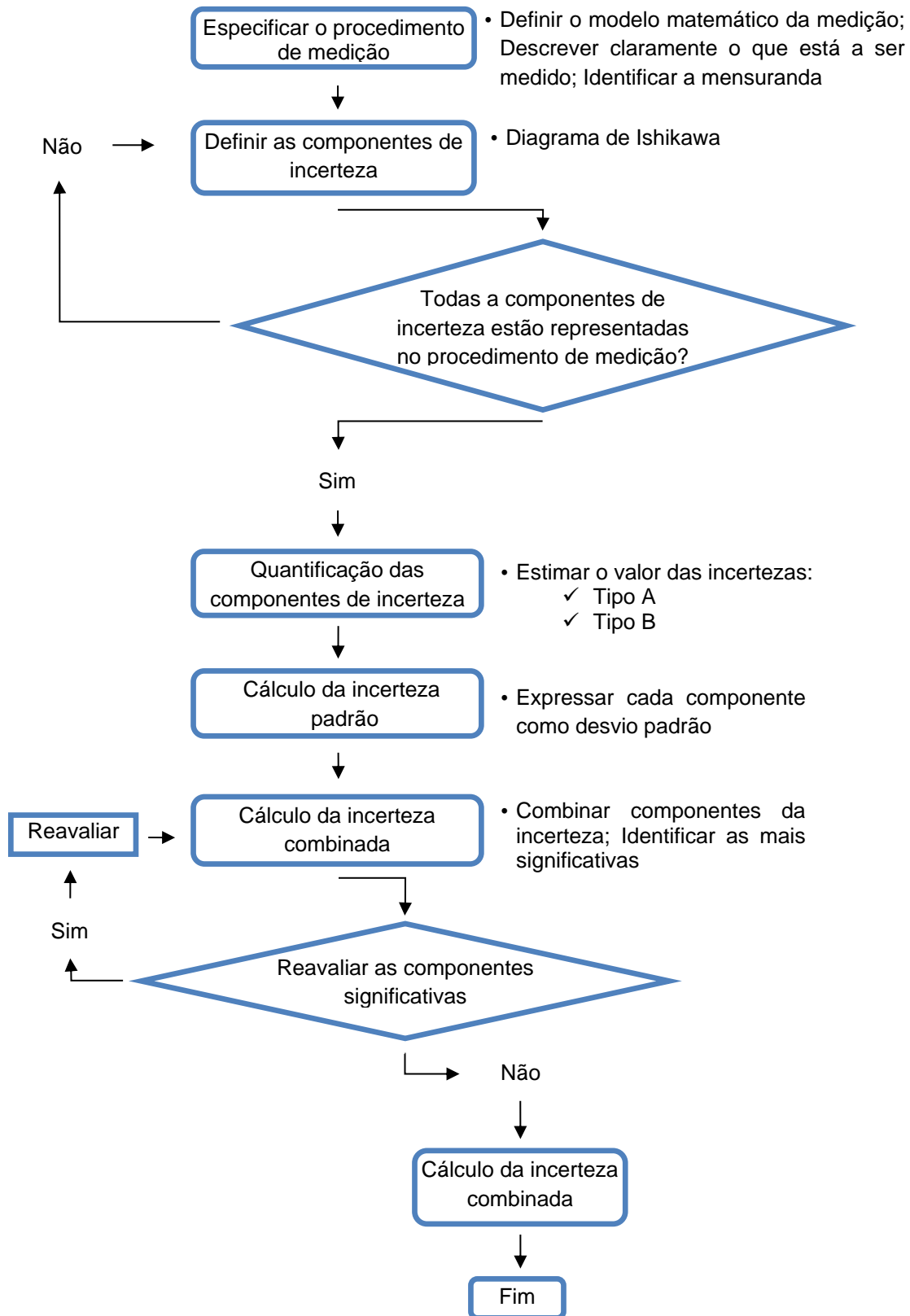


Figura 2. 11 - Fluxograma representativo para a avaliação da incerteza de medição.

2.8.1. Conceitos Básicos

A) O termo “incerteza”

A palavra “incerteza” significa dúvida, e num sentido mais lato, “incerteza de medição” significa dúvida sobre a validade do resultado de medição. Segundo o VIM, incerteza de medição é um parâmetro não negativo, associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser atribuídos à mensuranda. Segundo esta definição, a incerteza de medição é um operacional focado no resultado de medição e a sua respetiva incerteza. No entanto, não é inconsistente com outros conceitos de incerteza de medição, como a medida do possível erro no valor estimado da mensuranda conforme dado pelo resultado da medição e na estimativa que caracteriza o intervalo de valores entre os quais o valor verdadeiro da mensuranda reside.

A incerteza num resultado de uma medição, geralmente resulta da combinação de várias componentes que podem ser agrupadas em duas categorias, de acordo com a forma como o seu valor é estimado [39]:

Tipo A: aquelas que são calculadas por métodos estatísticos;

Tipo B: aquelas que são calculadas por métodos não estatísticos.

O propósito da classificação de tipo A e tipo B é indicar as duas formas diferentes de calcular as componentes de incerteza e apenas serve por conveniência de discussão. Ambos os tipos de cálculo são baseados em distribuições de probabilidade e as componentes de incerteza resultantes de ambos os tipos são quantificadas por variâncias ou desvios padrão [39].

Na prática, existem várias fontes de incerteza possíveis, como, por exemplo, [39, 42]:

- Realização incompleta ou imperfeita da definição da mensuranda;
- Conhecimento inadequado dos efeitos das condições ambientais na medição ou medição imperfeita das mesmas;
- Instrumentos com resolução limitada ou que, quando analógicos, podem levar a uma tendência na leitura do observador;
- Valores não exatos de padrões de medição e materiais de referência, bem como de constantes e outros parâmetros obtidos por fontes externas;
- Aproximações e suposições incluídas no método e procedimento de medição;
- Variações em observações repetidas da mensuranda sob condições aparentemente idênticas.

Ao estimar a incerteza total, pode ser necessário analisar a contribuição individual de cada uma das fontes de incerteza. Quando expressa por desvio padrão, a componente de incerteza é conhecida como incerteza padrão. Quando existe uma relação entre quaisquer componentes de incerteza, tem de se incluir este fator determinando a covariância, sendo que, geralmente é possível a combinação do efeito de várias fontes [41, 42].

B) O termo “medição”

O objetivo de uma medição é determinar o valor da mensuranda, que é o valor de uma quantidade particular a ser medida. Uma medição começa com uma especificação apropriada da mensuranda, do método de medição e do procedimento de medição. Em geral, o resultado de uma medição é apenas uma aproximação ou estimativa do valor da mensuranda e, portanto, apenas está completo quando acompanhado da respetiva incerteza da estimativa, sendo que, na prática, esta especificação ou definição da mensuranda é regida pela precisão

da medição necessária. A mensuranda deve ser completamente definida conforme a precisão necessária, visto que para fins práticos o seu valor deve ser único e inequívoco.

Na maioria dos casos o resultado da medição é determinado com base numa série de observações obtidas sob condições de repetibilidade. A escolha do modelo matemático da medição que transforma o conjunto de observações repetidas no resultado de medição é de importância crítica, visto que, além das observações, geralmente inclui grandezas influenciáveis que não são completamente conhecidas. Este desconhecimento contribui para a incerteza do resultado de medição, tal como contribuem as variações das observações repetidas e a incerteza associada ao próprio modelo matemático [39].

C) Erros, efeitos e correções

A distinção entre erro e incerteza é importante, sendo a definição de erro a diferença entre o resultado individual de uma medição e o valor verdadeiro da mensuranda, enquanto a incerteza é um intervalo que, quando estimado para um procedimento analítico e definido como amostra tipo, pode ser aplicado a várias determinações. Por outras palavras, o resultado de uma análise após correção pode, eventualmente, ser muito próximo do valor da mensuranda, e assim incluir um erro desprezável, enquanto a incerteza pode ser grande porque residem dúvidas ao analista do quão próximo está o resultado do Valor Verdadeiro [42].

Geralmente, uma medição tem imperfeições que dão origem a um erro no resultado de medição. Normalmente, um erro é visto como tendo duas componentes, a aleatória e a sistemática.

Os erros aleatórios provêm de variações imprevisíveis, temporais ou espaciais, das grandezas de influência, dando origem a variações em observações repetidas da mensuranda. Apesar de não ser possível compensar o erro aleatório, este pode ser reduzido aumentando o número de observações, sendo o seu valor esperado zero [42].

Os erros sistemáticos, tal como os erros aleatórios, não podem ser eliminados, mas podem ser minimizados. Se um erro sistemático surgir de um efeito conhecido de uma quantidade influenciável, o efeito pode ser quantificado e, se a sua dimensão for significativa, relativamente à precisão necessária da medição, uma correção ou um fator de correção pode ser aplicado para compensar esse efeito. É espectável que após essa correção, o valor esperado do erro sistemático seja zero [42].

Como dito anteriormente, a incerteza de um resultado de medição reflete a falta de conhecimento exato do valor da mensuranda. O resultado de uma medição obtido após as correções aos erros sistemáticos conhecidos continua a ser apenas uma estimativa do valor da mensuranda, devido à incerteza proveniente de efeitos aleatórios e também de correções imperfeitas dos resultados para os efeitos sistemáticos [39].

2.8.2. Medição

Sendo as mensurandas grandezas sujeitas à medição, que, geralmente não são medidas diretamente, na calibração lida-se, em regra, com uma mensuranda, Y , que é determinada a partir de N outras grandezas de entrada X_1, X_2, \dots, X_N através de uma relação funcional f , como na equação 2.41:

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N)$$

Equação 2.41

A função f , que define o processo de medição do método de avaliação, descreve então como, a partir das grandezas de entrada X_i se chega à grandeza de saída Y . Pode ser uma expressão analítica ou um grupo dessas expressões, incluindo correções e fatores de correção, o que origina uma complexidade face a uma função explícita, podendo ser determinada experimentalmente, e existir apenas como um algoritmo informático ou um combinação de todas essas formas.

As grandezas de entrada X_i são sujeitas a correções e fatores de correção, podendo ser categorizadas como:

- Grandezas cujos valores e incertezas são determinados diretamente na medição em curso, obtidas, por exemplo, por uma ou várias observações, ou através da experiência e conhecimento do observador, que pode incluir a determinação de correções tanto para as leituras do instrumento como para grandezas influenciáveis como temperatura, pressão e humidade relativa;
- Grandezas cujos valores e incertezas são inseridas na medição provenientes de fontes externas como grandezas associadas a medições do padrão de calibração, materiais de referência e dados de referência recolhidos em manuais.

Como referido anteriormente, a incerteza tem em conta fontes de variação como: diferentes observadores ou mesmo a tendência de leitura de um observador, a instrumentação que pode ter diferentes formas de manuseamento, as amostras utilizadas que podem não estar em condições iguais ou idênticas ou mesmo os diferentes instantes em que as observações foram efetuadas. Assim, a equação de medição deve ser considerada como uma expressão do processo de medição devendo, por isso, incluir de uma forma explícita todas as componentes de incerteza que contribuíram para o resultado, e não ser considerada apenas como uma expressão de lei física.

Numa estimativa da mensuranda Y , a estimativa da grandeza de saída designada por y , é obtida da equação $Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N)$ usando as estimativas das grandezas de entrada x_i , para os valores das grandezas de entrada X_i . Então y é dado pela equação 2.42:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad \text{Equação 2.42}$$

Para as variáveis aleatórias, a variância da sua distribuição ou a sua raiz quadrada positiva, o desvio-padrão, é utilizada como uma medida da dispersão dos valores. O desvio-padrão da mensuranda Y , provém da incerteza padrão associada à estimativa da grandeza de saída ou ao resultado de medição y , e designa-se por $u(y)$. Em alguns casos, pode ser mais conveniente a utilização da incerteza padrão relativa, consistindo na incerteza-padrão associada com uma estimativa dividida pelo módulo da mesma.

O desvio-padrão estimado associado à estimativa de saída ou resultado de medição y , denominada incerteza-padrão combinada, representa-se por $u_c(y)$. Esta é determinada a partir do desvio-padrão estimado para cada estimativa de entrada x_i das grandezas de entrada X_i e das suas incertezas-padrão associadas $u(x_i)$ [39, 41].

2.8.3. Quantificação das componentes de incerteza

Cada estimativa de entrada x_i e a respectiva incerteza-padrão associada $u(x_i)$ são obtidas a partir de uma distribuição de valores possíveis da grandeza de entrada X_i , sendo esta distribuição de probabilidade baseada na frequência, isto é, baseada numa série de observações $x_{i,k}$ de X_i ou também pode ser uma distribuição previamente conhecida [39].

A) Avaliação de Tipo A

A avaliação do tipo A, em que o método de avaliação da incerteza é realizado através de análise estatística de conjuntos de observações, sendo a incerteza-padrão o desvio-padrão experimental da média que decorre de um procedimento de cálculo da média ou de uma análise de regressão apropriada, pode ser aplicada quando várias observações tenham sido efetuadas para uma das grandezas de entrada X_i nas mesmas condições de medição. Se o processo de medição tiver resolução adequada, haverá uma dispersão dos valores obtidos. Estas medições são então obtidas em condição de repetibilidade.

Considerando que a grandeza de entrada X_i é repetidamente medida, quando n observações ($n > 1$) são estatisticamente independentes, a estimativa da grandeza X_i é a média aritmética, x_i , dos valores individualmente observados x_k ($k = 1, 2, \dots, n$), conforme a equação 2.43.

$$x_i = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n x_k \quad \text{Equação 2.43}$$

Assim, para uma grandeza de entrada X_i estimada por n observações repetidas independentes, $X_{i,k}$, a média aritmética obtida pela equação 2.43 é utilizada como uma estimativa de entrada x_i para determinar o resultado de medição y , isto é, $x_i = X_i$.

As observações individuais diferem em valor por causa de variações aleatórias das grandezas influenciáveis, ou por efeitos aleatórios. Uma estimativa da variância da correspondente distribuição de probabilidade é a variância experimental $s^2(x_i)$ dos valores x_i , e é dada pela equação 2.44.

$$s^2 x_k = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad \text{Equação 2.44}$$

A melhor estimativa da variância da média, x_i , é a variância experimental da média, representada pela equação 2.45.

$$s^2 x_i = \frac{s^2}{n} \quad \text{Equação 2.45}$$

Esta estimativa da variância caracteriza a variedade dos valores observados x_k , mais especificamente, a sua dispersão à volta da média x_i . A raiz quadrada positiva desta variância é designada como desvio-padrão experimental, equação 2.46:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{Equação 2.46}$$

A incerteza-padrão $u(x_i)$ da estimativa da grandeza de entrada x_i é o desvio-padrão experimental da média, através das equações 2.47 e 2.48:

$$u x_i = s(x_i) \quad \text{Equação 2.47}$$

$$u(x_i) = \frac{s}{n} \quad \text{Equação 2.48}$$

Para uma medição bem caracterizada e sob controlo estatístico, a variância agrupada, s_p^2 , caracteriza a dispersão melhor do que o desvio-padrão estimado a partir de um número limitado de observações. Nestes casos, o valor da grandeza de entrada X_i é determinado pela média aritmética x_i do pequeno número de n observações independentes e a variância da média pode ser estimada pela equação 2.49:

$$s^2(x_i) = \frac{s_p^2}{n} \quad \text{Equação 2.49}$$

Se existirem m variâncias experimentais s_i^2 , com v_i graus de liberdade cada, e estas variâncias tiverem o mesmo valor esperado s^2 , então a variância agrupada é uma estimativa deste valor e é dada pela equação 2.50 [39, 41]:

$$s_p^2 = \frac{\sum_{i=1}^m v_i s_i^2}{\sum_{i=1}^m v_i} \quad \text{Equação 2.50}$$

com $v_p = \sum_{i=1}^m v_i$ graus de liberdade.

B) Avaliação de Tipo B

As incertezas padrão do Tipo B são avaliadas por associação a estimativas x_i de grandezas de entrada X_i por outros meios que não os estatísticos de uma série de observações. A incerteza-padrão $u(x_i)$ é avaliada por apreciação científica, com base em todas as informações disponíveis sobre a possível variabilidade de X_i , sendo os valores provenientes de:

- Dados de medições prévias;
- Experiência ou conhecimento geral do comportamento ou das propriedades de materiais e instrumentos de medição;
- Especificações do fabricante;
- Dados provenientes de calibrações e de certificados;
- Incertezas atribuídas a dados provenientes de manuais ou outras publicações.

A utilização adequada do conjunto de informação para a avaliação da incerteza padrão do Tipo B requer conhecimento e experiência que é adquirida com o tempo e exercício da atividade. É importante notar que uma avaliação do Tipo B é tão fiável como a do Tipo A, especialmente quando existe um número pequeno de observações estatisticamente independentes. O procedimento para tal avaliação, consiste em admitir distribuições de probabilidades concordantes com a informação que se possui sobre a variabilidade desta grandeza.

Distribuição normal: Se um valor estimado x_i for obtido através da especificação de um fabricante, de um certificado de calibração, de um manual ou de outra fonte e a sua incerteza for considerada um múltiplo de um desvio-padrão, a incerteza padrão $u(x_i)$ é simplesmente o valor referido dividido pelo fator de expansão k , respectivo ao nível de confiança, normalmente fornecido em percentagem e obtido segundo uma distribuição normal, ou gaussiana. A incerteza padrão será então, pela equação 2.51:

$$u x_i = \frac{a}{k}$$

Equação 2.51

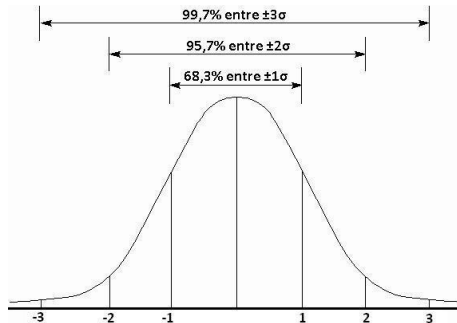


Figura 2. 12 - Distribuição normal.

Distribuição retangular: Em alguns casos é possível estimar apenas limites para X_i , sendo que a probabilidade de um valor da componente estar dentro de um intervalo a_- até a_+ , para todos os efeitos práticos, é igual a um, e a probabilidade de um valor estar fora desse limite é zero. Portanto a distribuição retangular deve ser aplicada quando não for conhecido o comportamento da componente de incerteza, mas apenas o seu intervalo de variação, isto é, não sendo fornecido um nível de confiança e sendo os extremos do intervalo valores prováveis, assume-se então uma distribuição retangular, em que a incerteza padrão é dada pela equação 2.52:

$$u x_i = \frac{(a_+ - a_-)}{12}$$

Equação 2.52

Caso os extremos a_+ e a_- sejam simétricos, a amplitude do intervalo, isto é, a diferença entre esses valores, pode ser designada por $2a$, transformando a equação 2.52 na equação 2.53:

$$u x_i = \frac{2a}{12} \leftrightarrow u x_i = \frac{a}{3}$$

Equação 2.53

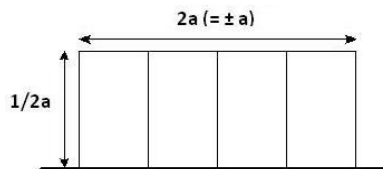


Figura 2. 13 - Distribuição retangular.

Distribuição triangular: Quando o nível de confiança é desconhecido, mas sabendo que o valor mais provável se encontra nas imediações do valor central e que os extremos têm menor probabilidade de ocorrência, é usual utilizar-se uma distribuição triangular. Sabendo que a faixa de valores atribuíveis está inserida no intervalo a_+ até a_- e nunca fora deste, a incerteza padrão é dada pela equação 2.54:

$$u_{x_i} = \frac{(a_+ - a_-)}{24} \quad \text{Equação 2.54}$$

Se os valores dos extremos a_+ e a_- forem simétricos, a amplitude do intervalo, tal como para a distribuição retangular, pode ser designada por $2a$, sendo então a incerteza padrão uma alteração da equação 2.54, para a 2.55 [39, 40, 41]:

$$u_{x_i} = \frac{2a}{24} \leftrightarrow u_{x_i} = \frac{2a}{2 \cdot 6} \leftrightarrow u_{x_i} = \frac{a}{6} \quad \text{Equação 2.55}$$

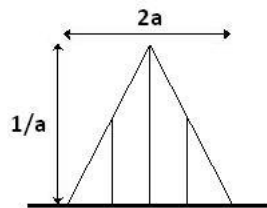


Figura 2. 14 - Distribuição triangular.

2.8.4. Incerteza padrão da estimativa da grandeza de saída

Quando as grandezas de entrada não estão correlacionadas entre si, o quadrado da incerteza-padrão da estimativa da grandeza de saída y é dado pela equação 2.56:

$$u^2_y = \sum_{i=1}^N u_i^2(y) \quad \text{Equação 2.56}$$

u_i_y ($i = 1, 2, \dots, N$) é a contribuição para a incerteza padrão associada à estimativa de saída y , que desta forma é resultante da incerteza padrão associada à estimativa de entrada x_i , multiplicada por um coeficiente de sensibilidade. Portanto, tem-se a equação 2.57:

$$u_i_y = c_i u_{x_i} \quad \text{Equação 2.57}$$

Na equação 2.57, c_i representa o coeficiente de sensibilidade associado à estimativa da grandeza de entrada x_i , que representa a influência na estimativa de saída y , devido a variações na estimativa de entrada x_i . Este coeficiente de sensibilidade é a derivada parcial da função modelo f em relação a X_i , avaliada nas estimativas x_i da grandeza de entrada, e é representado pela equação 2.58:

$$c_i = \frac{\partial f}{\partial x_i} \quad \text{Equação 2.58}$$

A derivada parcial do modelo matemático em relação a cada parâmetro avalia a mudança na estimativa de saída y , devido à mudança na estimativa de entrada x_i . Quando as

grandezas de entrada estão correlacionadas, deve-se utilizar a fórmula de propagação de incertezas, incluindo as covariâncias, equação 2.59:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j)} \quad \text{Equação 2.59}$$

Na equação 2.59, x_i e x_j são as estimativas de X_i e X_j , isto é, são as contribuições que afetam o resultado da medição, e $u(x_i, x_j) = u(x_j, x_i)$ são as covariâncias estimadas associadas a x_i e a x_j . A covariância associada às estimativas de duas grandezas de entrada X_i e X_j , pode ser considerada nula se:

- As grandezas de entrada X_i e X_j forem independentes;
- Tanto as grandezas de entrada de X_i como X_j poderem ser consideradas constantes;
- Não existe informação suficiente para avaliar a covariância associada entre as grandezas de entrada de X_i e X_j .

Todas as contribuições devem apresentar as mesmas unidades da mensuranda, podendo ser necessário efetuar alterações e conversões em algumas situações [39, 41].

2.8.5. Incerteza de medição expandida

Segundo recomendação do CIPM, a incerteza padrão combinada $u_c(y)$ é um parâmetro que expressa quantitativamente a incerteza de um resultado de medição, que, apesar de poder ter uma utilização universal, em algumas aplicações comerciais, industriais e regulamentares é necessário fornecer uma medida de incerteza que defina um intervalo para o resultado de medição que possa englobar uma boa parte da distribuição de valores que podem ser atribuídos à mensuranda. A incerteza padrão combinada é a raiz quadrada positiva da soma quadrática das incertezas padrão $u_i(y)$ de todos os componentes que contribuem para a estimativa da incerteza de medição.

A medida adicional da incerteza que acompanha o requisito para fornecer um intervalo do tipo referido anteriormente é a incerteza expandida, U , e é obtida multiplicando a incerteza padrão combinada, $u_c(y)$, por um factor de expansão k . Então, tem-se a equação 2.60:

$$U = k u_c(y) \quad \text{Equação 2.60}$$

Para estimar o fator de expansão k , que corresponde a uma determinada probabilidade expandida, é necessário considerar a fiabilidade da incerteza padrão $u(y)$ da estimativa da grandeza de saída y , isto é, ter em consideração a forma como $u(y)$ estima o desvio-padrão associado ao resultado da medição. Para uma estimativa do desvio-padrão numa distribuição normal, o número de graus de liberdade efetivos, v_{ef} , deve ser determinado uma vez que representa uma medida de fiabilidade da incerteza-padrão atribuída e depende da dimensão da amostra. Do mesmo modo, o número de graus de liberdade efetivos é uma medida adequada de fiabilidade da incerteza-padrão da estimativa de saída. Este é aproximadamente representado pela apropriada combinação dos números de graus de liberdade efetivos das suas diferentes contribuições para a incerteza $u_i(y)$. Para determinar v_{ef} , a avaliação do tipo A requer um mínimo de dez observações para cada uma das contribuições para a incerteza. Tem-se então, segundo o GUM, que o número de graus de liberdade efetivos, v_{ef} , é dado pela fórmula de Welch-Satterthwaite, equação 2.61:

$$v_{ef} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{v_i}}$$

Equação 2.61

Na equação 2.61, u_i y $(i = 1, 2, \dots, N)$ são as contribuições para a incerteza-padrão da estimativa de saída y , resultantes das incertezas-padrão das estimativas de entrada x_i , que se considera serem estatística e mutuamente independentes, e v_i é o número de graus de liberdade efetivos da componente da incerteza-padrão $u_i(y)$. Quando v_{ef} calculado não for um número inteiro, que é usual, trunca-se o valor de v_{ef} para o inteiro imediatamente inferior.

A incerteza combinada pode ser obtida através de diversos tipos de distribuição, sendo a mais usual a distribuição *t-student* através da probabilidade de confiança escolhida e do número de graus de liberdade efetivos, v_{ef} . O fator de expansão, k , varia entre 1 e 3 mediante o nível de confiança pretendido, segundo a tabela 2.2. No entanto, enquanto os níveis de confiança para uma distribuição normal de 68,27% são baixos, os níveis de confiança de 99,73% são difíceis de obter, pelo que normalmente é utilizado um nível de confiança de 95,45%.

Tabela 2. 2 - Fator de expansão em função do nível de confiança, considerando um número de graus de liberdade muito elevado.

Nível de Confiança (%)	Fator de Expansão, k
68,27	1
90	1,645
95	1,96
95,45	2
99	2,576
99,73	3

Os graus de liberdade v_i são iguais a $n - 1$ para uma única quantidade estimada através da média aritmética de n medições independentes. São mais difíceis de associar os graus de liberdade com uma incerteza-padrão $u(x_i)$ obtida por uma avaliação de tipo B. No entanto, é comum efetuar tais avaliações de forma a garantir que nada foi negligenciado ou subestimado. Se, por exemplo, forem definidos limites inferior e superior, a_- e a_+ , estes são habitualmente escolhidos para que a probabilidade da grandeza em questão estar fora destes limites seja de facto extremamente pequena. Segundo esta hipótese, o número de graus de liberdade da incerteza padrão $u(x_i)$ obtida por uma avaliação de tipo B pode ser tomado $v_i \rightarrow \infty$.

Caso seja considerada a componente de incerteza associada à utilização de padrões ou instrumentos de medição calibrados, e caso o respetivo certificado de calibração não contemple o número de graus de liberdade efetivos da calibração, mas apenas o fator de expansão $k = 2$, deve-se considerar um número de graus de liberdade efetivos igual a 50.

Como foi referido anteriormente, o fator de expansão, k , é passível de ter vários valores, sendo mais usual, utilizar um $k = 2$, correspondente a 95,45% de probabilidade de confiança. No entanto, quando o número de graus de liberdade efetivos é pequeno, deve ser calculado o valor de k . Algumas correspondências de valores são representadas na tabela 2.3:

Tabela 2. 3 - Graus de liberdade efetivos para certos valores de fator de expansão.

v_{ef}	1	2	3	4	5	6	7	8	10	20	50	∞
k	13,97	4,53	3,31	2,87	2,65	2,52	2,43	2,37	2,28	2,13	2,05	2,00

O resultado completo de uma medição é expresso como $Y = y \pm U$, que significa que a melhor estimativa para o valor atribuído à mensuranda Y é a estimativa da mensuranda, y , e que $y - U$ até $y + U$ é um intervalo que engloba uma boa parte da distribuição de valores que podem ser atribuídos a Y [23, 24].

III. MÉTODO EXPERIMENTAL

3.1. SISTEMA DE MEDIÇÃO DE MASSA VOLÚMICA DE LÍQUIDOS

A metodologia de pesagem hidrostática utilizada para a determinação da massa volúmica de líquidos, requer o conhecimento prévio da massa e do volume do padrão sólido utilizado. Para este efeito foram realizadas medições com água com características bem definidas de modo a determinar estas grandezas de interesse do padrão sólido utilizado. No presente estudo o padrão consistiu numa esfera de silício, de massa e volume determinados pelo Laboratório de Massa (LMA) do IPQ e pelo Laboratório Nacional de Metrologia Alemão (*Physikalisch-Technische Bundesanstalt-PTB*). A determinação destes dois parâmetros foi ainda realizada no LPL com o recurso a água de tipo I previamente desarejada pelo método que se descreve no ponto 3.2.1.

3.1.1. Instrumentos de medição, padrões de referência e acessórios utilizados

Os instrumentos de medição, os padrões de referência e os acessórios necessários (figura 3.1) para a realização dos ensaios para a determinação da massa volúmica de líquidos pelo sistema absoluto encontram-se sumarizados nas tabelas 3.1, 3.2 e 3.3, respetivamente, assim como as suas características metrológicas de interesse.

Tabela 3. 1 - Resumo das características dos instrumentos de medição utilizados no sistema absoluto de determinação de massa volúmica de líquidos do IPQ.

INSTRUMENTOS DE MEDIÇÃO	Marca / Modelo	Resolução	Mensuranda
Balança eletrónica com dispositivo de pesagem hidrostática	Mettler / AT400	0,0001 g	Massa da esfera no ar e dentro dos líquidos em estudo
Barómetro	Druck / DPI 141	1 Pa	Pressão atmosférica
Termómetro de dilatação de mercúrio	Precision/ -	0,01 °C	Temperatura do ar
Banho Termorregulado	Tamson / TV 7000 LT	0,01 °C	Temperatura do banho
Termohigrómetro (1)	Vaisala / PTU 301	0,1 %	Humidade relativa
Termohigrómetro (2)	Rotronic / HW4	0,1 %	Humidade relativa
Termómetro de resistência de platina (1)	Sensor / -	0,001 °C	Temperatura do líquido
Termómetro de resistência de platina (2)	Sensor / -	0,001 °C	Temperatura do líquido
Unidade de aquisição de temperatura de termómetros de resistência de platina	AΣA / F250RH	0,001 °C	Temperatura do Líquido

NOTA: Os instrumentos de medição (1) e (2) foram utilizados em momentos diferentes dos ensaios.

Tabela 3.2 - Resumo das características dos padrões de referência utilizados no sistema absoluto de determinação de massa volúmica de líquidos do IPQ.

PADRÕES DE REFERÊNCIA	Marca / Modelo	Resolução	Mensuranda
Esfera de Silício	- / -	-	Massa volúmica de líquidos
Conjunto de massas padrão de 1 g a 500 g	Mettler / Toledo	Classe OIML E1	Massa da Esfera

Tabela 3.3 – Resumo das características dos acessórios utilizados no sistema absoluto de determinação de massa volúmica de líquidos do IPQ.

ACESSÓRIOS	Características
Fio de aço inoxidável	Stainless Steel – AISI 302; diâmetro: 0,1 mm; comprimento: 25 m; temperamento: Hard; Net Weight: 1,55 g
Suporte para esfera	Estrutura em aço inoxidável
Mecanismo para suporte e suspensão da esfera	Elétrico comandado remotamente
Células de medição da massa volúmica de líquidos	Célula de medição antiga - Cilindro oco de borosilicato isolado por duas estruturas metálicas com capacidade para 2 l e O-rings Célula de medição nova – Vaso reacional de borosilicato com capacidade para 1 l suporte em plástico e O-rings

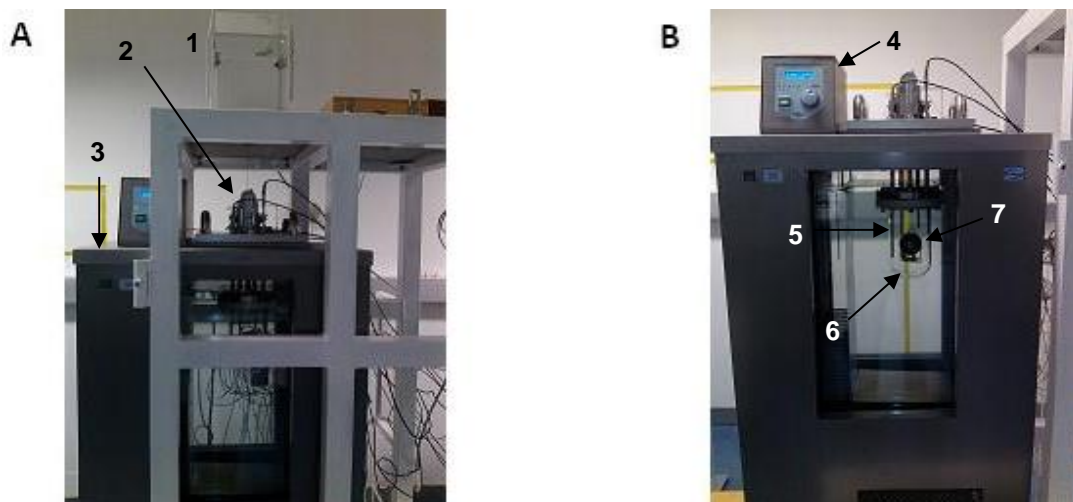


Figura 3. 1 - Esquema da montagem com nova célula de medição; A: Com balança conectada; B: sem balança conectada.

Legenda: 1:- Balança eletrónica com dispositivo de pesagem hidrostática; 2 -Mecanismo elétrico para movimento da esfera; 3 - Banho termorregulado; 4 -Dispositivo de regulação do banho; 5 - Termómetros de resistência de platina; 6:- Célula de medição; 7:- Esfera de silício.

O âmbito desta dissertação prendeu-se fundamentalmente na validação do sistema absoluto de determinação da massa volúmica de líquidos do IPQ com a nova célula de medição. Deste modo foram realizados ensaios com os dois tipos de células de medição: com a célula antiga constituída por um cilindro oco de borosilicato e duas estruturas metálicas (figura 3.2 A) e com a nova célula de medição também constituída por um recipiente de borosilicato mas desta vez de fundo semiesférico ligado à parte superior do suporte metálico por uma estrutura plástica (figura 3.2 B). Considera-se que a nova célula apresente um melhor isolamento impedindo a entrada de água do banho termorregulado onde está submersa durante os ensaios.



Figura 3. 2 - Células de medição; A: Antiga; B: Nova.

3.1.2. Limpeza dos componentes do sistema

No início e no final de cada ensaio todos os componentes do sistema foram limpos com éter de petróleo e por fim montados e devidamente alinhados.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DO PADRÃO DE MASSA VOLÚMICA

3.2.1. Volume da esfera de silício

A água utilizada para o ensaio de determinação do volume da esfera foi produzida por um sistema de produção da Millipore® sendo ultrapura ou do tipo I [43]. Esta foi submetida a um processo de desarejamento antes das medições. Este processo consistiu no aquecimento da mesma, dentro de recipientes selados com uma película de parafina plástica (*Parafilm®*), num banho regulado termicamente, a 80 °C durante 30 minutos. Em seguida foi levada à temperatura ambiente e introduzida num banho de ultrassons (Branson) durante 5 minutos.

A massa volúmica da água utilizada para o cálculo do volume da esfera, através da equação 2.21, foi determinada pela fórmula de Thiesen [35], conforme explicado no subcapítulo 2.6. Esta equação conta com as constantes, determinadas experimentalmente, e com a temperatura do líquido, que foi determinada no decorrer dos ensaios. Deve-se notar que as constantes a_1 e a_5 , apresentam incertezas associadas que deverão ser contabilizadas no cálculo de incerteza da massa volúmica da água.

3.2.2. Massa da esfera de silício

Para a determinação da massa da esfera no ar, efetuaram-se 16 pesagens da esfera (figura 3.3 A) e de um conjunto de massas padrão calibradas (figura 3.3 C), assentes no prato da balança. Durante todo este processo é importante referir que o suporte se mantém suspenso na balança, uma vez que está sempre presente durante todos os ensaios (figura 3.3 B). As massas padrão utilizadas foram massas de classe E1 da OIML, de massa equivalente à da esfera. Para tal, o ciclo de pesagem utilizado para este ensaio foi pela ordem:

ABBA, ABBA, ABBA, ABBA

Onde,

A – massa do suporte mais as massas de referência (kg);

B – massa do suporte mais esfera (kg);

É também muito importante notar que os valores obtidos nas pesagens efetuadas são valores aparentes, sendo estes posteriormente, aquando dos cálculos, convertidos para valores convencionais e reais, através das equações 2.9 e 2.10, conforme necessário.

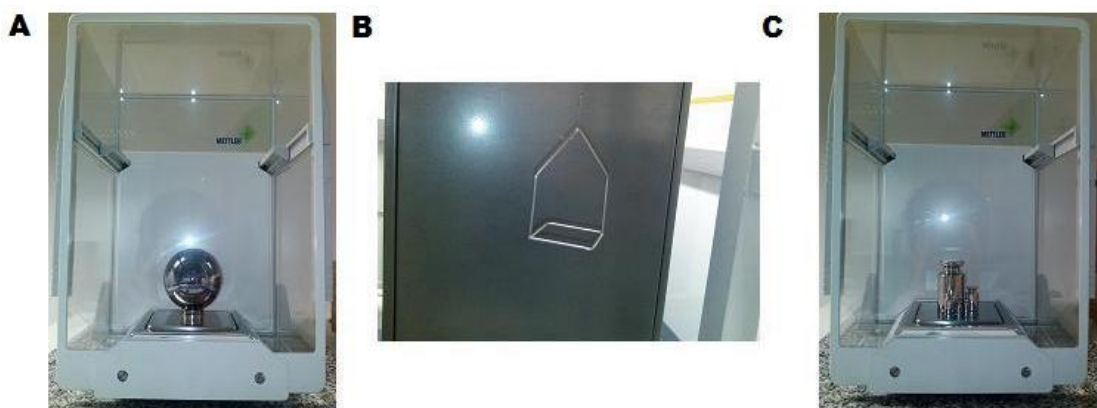


Figura 3.3 - A: Imagem do processo de pesagem da esfera no prato da balança; B: Imagem do suporte metálico utilizado para a determinação da massa da esfera no interior do líquido em estudo; C: Imagem do processo de pesagem das massas padrão de referência no prato da balança.

Calculando a diferença entre as pesagens, determinou-se então o valor da diferença entre a massa da esfera e das massas de referência de acordo com a equação 2.17. Este valor foi então convertido para um valor de diferença de massas convencionais, pela equação 2.18. Posteriormente determinou-se então a massa convencional da esfera no ar, através da equação 2.19. Essa massa convencional foi ainda convertida em massa real pela equação 2.9, para efeitos de cálculo.

3.3. CALIBRAÇÃO DA BALANÇA

3.3.1. Calibração da balança com padrões de massa internos

No decorrer de todo o trabalho experimental procedeu-se à calibração diária da balança com as suas massas internas através de processo automático do próprio instrumento. Caso o critério de aceitação estabelecido para a calibração realizada com os padrões internos se cumpra, seria possível avançar com as medições. Caso contrário, seria necessária uma calibração da balança com padrões externos para garantir a fiabilidade de resultados. No presente estudo, estabeleceu-se o seguinte critério para a calibração da balança com o padrão de massa interno de valor nominal de 200 g: $200,0000 \text{ g} \pm 0,0001 \text{ g}$.

3.3.2. Calibração da balança com padrões de massa externos

No início do ciclo de ensaios a balança foi calibrada com padrões externos de modo a garantir a validade dos resultados, e também para a determinação da exatidão e da fiabilidade da balança no intervalo de medição desejado, quando não é utilizada a metodologia de substituição com massa padrão de referência. O primeiro passo da calibração consistiu na verificação do nivelamento da balança. De seguida foi efetuado um conjunto de pesagens com massas padrão calibradas, classe E1 da OIML. Em primeiro lugar realizou-se um conjunto de cinco pesagens para cinco valores de massa diferentes, de modo a determinar a repetibilidade e a exatidão da balança. Em seguida de modo a verificar a sua excentricidade realizou-se um

conjunto de cinco pesagens para um valor de massa em cinco zonas distintas do prato da balança. Garantiu-se um tempo de estabilização de 20 segundos antes de ser anotado o valor final da pesagem.

Com os resultados assim obtidos, foi determinada a incerteza da balança, posteriormente utilizada para efeitos de cálculo. A incerteza combinada do erro da balança é composta por 6 incertezas padrão, dadas pelas equações 3.1 a 3.6:

u_d – Incerteza padrão associada à resolução da balança:

$$u_d = \frac{R}{12} \quad \text{Equação 3.1}$$

R – resolução da balança;

u_r – Incerteza padrão associada à repetibilidade da balança:

$$u_r = \frac{S_{\text{medições}}}{n} \quad \text{Equação 3.2}$$

$S_{\text{medições}}$ – desvio-padrão das 5 medições efetuadas;
 n – número de medições efetuadas.

$u_{(mcr)}$ – Incerteza padrão associada ao valor da massa convencional das massas padrão utilizadas como referência:

Esta componente da incerteza deverá ser consultada no Certificação de Calibração das massas padrão utilizadas.

u_E - Incerteza padrão associada à excentricidade da balança:

$$u_E = \frac{\Delta I_{\max}}{2M_{\text{exc}} \cdot 3} \times M_N \quad \text{Equação 3.3}$$

ΔI_{\max} – desvio máximo do ensaio de excentricidade;
 M_{exc} – valor nominal da massa padrão utilizada;
 M_N – valor nominal da massa para a qual se está a determinar a incerteza de excentricidade.

u_a – Incerteza padrão associada à impulsão do ar:

Se a massa volúmica do ar estiver contida no intervalo de $[1,08; 1,32] \text{ kg/m}^3$, utiliza-se um quarto do erro máximo admissível das massas padrão.

$$u_a = \frac{\frac{\delta m}{4}}{3} \quad \text{Equação 3.4}$$

δm – erro máximo admissível das massas padrão.

F – Componente de incerteza devido à interpolação do valor verdadeiro a partir da indicação da balança:

Regressão linear:

$$y = m_F x + b \quad \text{Equação 3.5}$$

x – indicação do instrumento de medição;

y – erro de indicação;

m_F – declive da regressão linear;

b – ordenada na origem.

Incerteza devido à regressão linear apresenta uma distribuição retangular:

$$u_F = \frac{\text{Erromáximo}}{\sqrt{3}} \quad \text{Equação 3.6}$$

Partindo das equações anteriores, foi então possível obter a incerteza da balança, para posteriores cálculos, calculando a incerteza combinada através da equação, 2.59 e a incerteza expandida, pela equação 2.60.

3.3.3. Líquidos em estudo

No presente estudo foram analisados dois líquidos com características bastante distintas (tabela 3.4). O primeiro líquido analisado foi a água de tipo I, com o propósito da determinação do volume da esfera através de pesagem hidrostática. Este líquido serviu ainda para comparação de resultados das massas volúmicas da água obtidos nas células de medição em comparação. O tetracloroetileno foi ainda escolhido para a realização de ensaios na nova célula devido ao seu elevado coeficiente de expansão térmica, sendo possível determinar as variações de temperatura devidas ao novo banho termorregulado também em testes. Deste modo, foram realizados ensaios para as temperaturas de 5 °C, 20 °C e 60 °C.

Tabela 3. 4 - Características dos líquidos em estudo.

Líquido	Marca	Massa volúmica nominal	Coeficiente de expansão térmica	Coeficiente de Compressibilidade
Água ultrapura	Millipore	998 kg/m ³	0,210 kg m ³ K a 20 °C*	4,60 × 10 ⁻⁷ hPa ⁻¹ * a 20 °C
Tetracloroetileno	Scharlau	1621 kg m ³	1,654 kg m ³ K a 5 °C** 1,666 kg m ³ K a 20 °C* 1,704 kg m ³ K a 60 °C*	7,30 × 10 ⁻⁸ hPa ⁻¹ * a 20 °C

Legenda: * valores de coeficiente fornecidos no *Technical Report* da Comparação EURAMET 1019 [30];

** valores determinados experimentalmente por densimetria de tubo vibrante no LPL-IPQ.

Os coeficientes de expansão térmica e de compressibilidade a 20 °C dos líquidos analisados foram consultados do procedimento técnico utilizado para a realização do Projeto 1019 da EURAMET. Visto não serem conhecidos os valores dos coeficientes de expansão térmica do tetracloroetileno para as temperaturas de 5 °C e 60 °C, estes foram determinados experimentalmente, com recurso ao densímetro de tubo vibrante, DMA 5000 da Anton Paar, através da medição da massa volúmica das amostras em ciclos de temperatura com determinados incrementos. Para a determinação do coeficiente de expansão térmica a 5 °C, foi realizado com um ciclo de temperatura entre os 2 °C e os 12 °C, com incrementos de 0,5 °C.

Para a determinação do coeficiente de expansão térmica a 60 °C, o mesmo processo foi realizado, desta vez entre o intervalo de temperaturas de 55 °C a 65 °C, também com incrementos de 0,5 °C. Ambas as análises foram realizadas da temperatura mais elevada para a mais baixa. Através dos valores de massa volúmica determinados às várias temperaturas, foi possível, através de uma reta de regressão linear, inferir o valor dos coeficientes de expansão térmica para as duas temperaturas alvo. Estes coeficientes resultam deste modo do declive da reta de regressão linear.

3.4. CALIBRAÇÃO DO BANHO TERMORREGULADO

Uma das maiores contribuições para a incerteza final do resultado da massa volúmica do líquido em análise é a variação da temperatura do líquido durante os ensaios. O líquido em ensaio é mantido dentro da célula de medição e esta dentro de um banho termorregulado. Deste modo torna-se de crucial importância o conhecimento das características metrológicas do mesmo, através da sua calibração. Assim, o banho termorregulado utilizado (TV7000LT, Tamson) foi calibrado, tendo sido utilizada a metodologia descrita em guias de referência para esse efeito [44, 45].

A metodologia de calibração incluía a introdução de três termómetros de resistência de platina previamente calibrados no Laboratório de Temperatura do IPQ, igualmente distanciados, de forma a cobrir aproximadamente a área onde as células de medição ficaram inseridas. Foram efetuadas medições com intervalos de tempo de 30 segundos durante 30 minutos, para as diferentes temperaturas de 5 °C, 10 °C, 15 °C, 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C e 60 °C. Desta forma foi possível obter o valor do erro da temperatura do banho, visto que quando regulado para cada uma das temperaturas nominais, sabendo o erro dos termómetros de resistência de platina, foi possível determinar o respetivo erro do banho. Esse erro é dado pela equação 3.7.

Sabendo que:

$$\text{Valor Verdadeiro} = \text{Indicação} - \text{Erro} \quad \text{Equação 3.7}$$

Partindo dos valores obtidos, foi possível determinar a incerteza do banho. No presente caso temos dois tipos de incertezas, as de tipo A, provenientes da parte experimental, e as de tipo B provenientes dos certificados de calibração. Nas incertezas de tipo A, foram consideradas, para cada um dos termómetros de resistência de platina, incluindo o do banho, as incertezas padrão devidas à repetibilidade, obtidas pela equação 2.48, visto terem sido efetuadas diversas medições. As incertezas devidas à resolução, que no caso dos termómetros externos foram contabilizadas nos certificados de calibração, sendo que a do banho é obtida pela equação 3.8.

$$u_{x_i \text{ resolução}} = \frac{\text{resolução do equipamento}}{12} \quad \text{Equação 3.8}$$

Note-se que a resolução da indicação do banho é de 0,01 °C, sendo no entanto a resolução do seu termómetro 0,001 °C. Foi também contabilizada a incerteza devida à uniformidade do banho, que é dada pela equação 3.9:

$$u_{x_i \text{ uniformidade}} = \frac{MD}{n} \quad \text{Equação 3.9}$$

Em que,

MD – desvio máximo, que representa a média entre a temperatura máxima e mínima indicada pelos três termómetros externos;

n – número de indicações (sendo neste caso o número de termómetros externos, três).

Para as incertezas de tipo B, foram utilizadas as incertezas expandidas retiradas dos certificados de calibração, que para obter a incerteza padrão, foi utilizada a equação 2.60. Finalmente foi utilizada a equação 2.59, para obter a incerteza combinada.

Apesar de obtida a incerteza combinada do banho, esta não entra para efeitos de cálculo para a determinação das incertezas das massas volúmicas dos líquidos, pelo que não serão estas não serão representadas, pois a sua variação é mínima, o que proporciona uma incerteza desprezável ao cálculo.

3.5. PROCEDIMENTO DE PESAGEM HIDROSTÁTICA

No decorrer dos ensaios foram registadas as condições ambientais: temperatura, pressão e humidade relativa.

Após a montagem da célula de medição com a colocação da esfera no seu interior sobre o elevador e o suporte metálico, o líquido foi inserido na célula de medição com o auxílio de um funil de vidro e de uma vareta metálica (figura 3.4). O processo de enchimento constitui um passo fundamental que deverá ser feito com muito cuidado de modo a evitar a dissolução de gases nos líquidos em estudo, principalmente quando o líquido em causa é a água.



Figura 3. 4 - Esfera de silício, padrão de volume do LPL-IQP, no interior da célula antiga.

A célula foi posteriormente selada, com recurso a *O-rings*, de modo a evitar contaminações entre a amostra líquida e a água do banho termostático. A estabilização da temperatura da célula de medição foi conseguida através da sua imersão num banho de água termostático (TV7000 LT, Tamson). A esfera de silício ficou assente num mecanismo motorizado que, aquando do seu movimento descendente faz com que a esfera fique assente num suporte metálico (figura 3.5 A), conectado à balança (AT400, Mettler) através de um fio de aço inoxidável, permitindo deste modo a determinação do conjunto massa da esfera e suporte metálico no interior do líquido em análise e aquando do seu movimento ascendente, este

mecanismo retira a esfera do suporte (figura 3.5 B), permitindo a determinação da massa do suporte metálico vazio⁴. Através destas pesagens determina-se então a massa da esfera e a massa do suporte vazio.

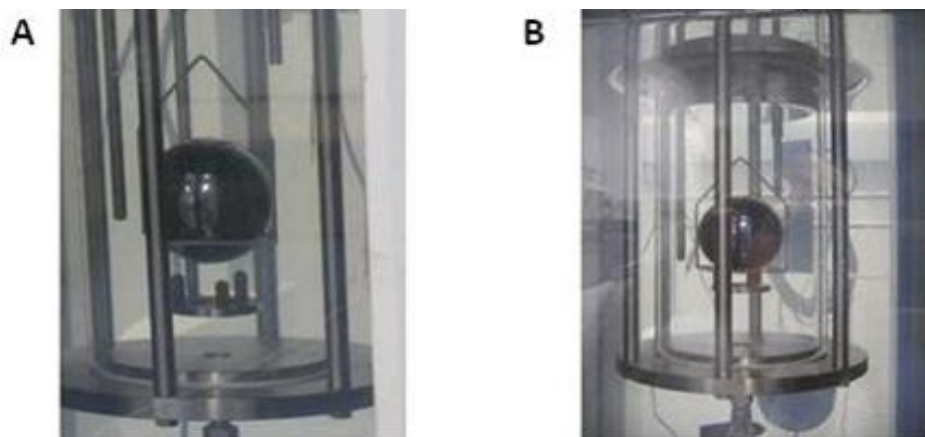


Figura 3. 5 – Imagem do processo de determinação da massa da esfera no interior do líquido em análise; A: Esfera assente no suporte; B: Esfera não assente no suporte.

O sistema automatizado é controlado por um programa desenvolvido especificamente para o efeito, através do *software LabView 8.6*, da *National Instruments* (figura 3.6), onde é possível coordenar o movimento ascendente e descendente do mecanismo, assim como permite efetuar ciclos pré-definidos de forma automática, registando ainda os valores de massa determinados pela balança. Este *software* possibilitou ainda a pesagem da esfera por dois métodos, método direto (figura 3.7), que pesa apenas a esfera e o suporte metálico vazio, e o método de substituição (figura 3.8), que permite a determinação das massas da esfera e do suporte vazio e de um conjunto de massas equivalentes à massa da esfera, isto é, a massa aparente.

⁴ Note-se que quando se refere à pesagem em vazio, significa a pesagem sem massa nenhuma assente ou suspensa na balança. No entanto, a balança tem sempre conectado o suporte metálico da esfera.

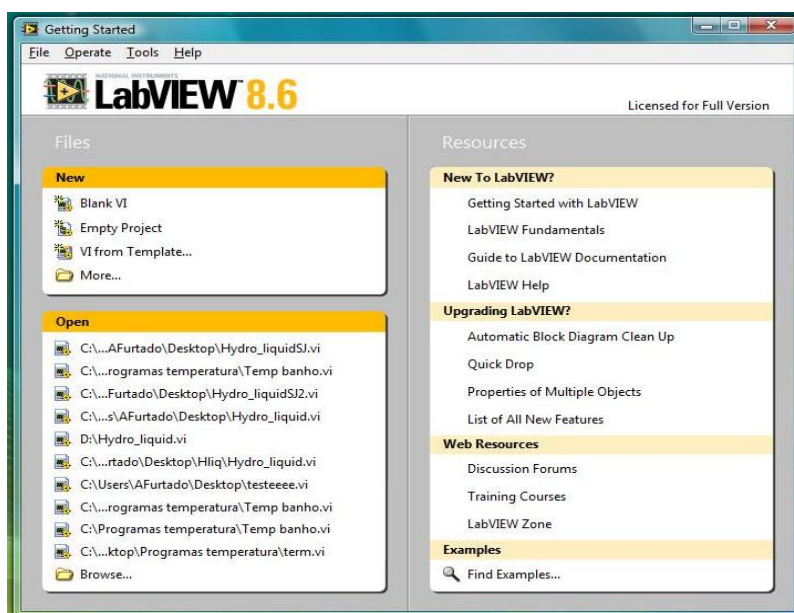


Figura 3. 6 - Menu principal do Software LabView 8.6 da National Instruments.

O passo seguinte consistiu na pesagem da esfera no líquido, ou seja, na determinação do valor da massa da esfera quando esta está imersa no líquido em análise (figura 3.5).



Figura 3. 7 – Menu do método direto do software de aquisição de dados e manipulação do elevador de suporte da esfera padrão.

Optando inicialmente pelo método direto, indicado na figura 3.7 (no campo identificado como “DIR. READ: ON”), é de igual importância escolher os parâmetros sob os quais o programa irá funcionar:

- ✓ “Waiting Step”: indica o tempo que deve decorrer entre o início do ensaio e o primeiro registo do valor indicado pela balança;
- ✓ “Waiting Run”: indica o intervalo de tempo entre cada registo do valor indicado pela balança;
- ✓ “Run for Step”: indica o número de registos que devem ser feitos das indicações da balança;
- ✓ “Cycle”: indica o número de ciclos.

Cada ciclo representa um movimento descendente e ascendente da esfera, isto é, num ciclo, no início a esfera ainda está apoiada no mecanismo (figura 3.5 B), e são registados pelo *software* as medições da balança, com um determinado intervalo de tempo entre cada, e, posteriormente, o mecanismo desce fazendo a esfera ficar apoiada no suporte metálico (figura 3.5 A), efetuando novamente os registos das medições da balança. Terminadas estas medições, o mecanismo volta a subir e o ciclo termina.

Para o recipiente primário foram então efetuados dez ensaios, cada um deles com dois ciclos, valendo os parâmetros “*waiting step*”, “*waiting run*” e “*run for step*”, 80, 20 e 5, respectivamente.

Determinam-se então os vários parâmetros para a determinação da massa volúmica do líquido:

1. Cálculo da massa da esfera imersa no líquido, através da seguinte expressão:

$$W_{sl} = [Massa (esfera + suspensão) - Massa (suspensão)] + W_w \quad \textbf{Equação 3.10}$$

W_{sl} – massa aparente da esfera imersa no líquido (kg);

W_w – massa aparente das massas padrão de referência que são colocadas no prato da balança, equivalentes à massa da esfera (kg).

É importante referir que, por convenção, no método direto, $W_w = 0$.

2. Determinação do volume da esfera de silício para cada ensaio;
3. Determinação da massa volúmica do ar nos vários ensaios tendo em conta as condições ambientais;
4. Determinação da correção do volume da esfera tendo em conta a sua variação com a temperatura;
5. Determinação da massa da esfera para cada conjunto de ensaios;
6. Determinação da massa volúmica da água nos vários ensaios à temperatura t e à pressão 101325 Pa.
7. Determinação da massa volúmica do líquido para cada ensaio.

Posteriormente ao método direto, seleciona-se então no *software* o método de substituição (figura 3.8 no campo identificado como “*DIR. READ: OFF*”), que difere do primeiro na medida em que para cada ciclo, são efetuadas as mesmas medições, incluindo neste processo a medição da massa aparente da esfera, colocando para tal, na balança eletrónica, um conjunto de massas que no total sejam equivalentes à massa da esfera dentro do líquido (W_{sl} neste caso é obtido pelo método anterior). É importante referir que neste método o valor de W_w equivale ao conjunto de massas de referência.

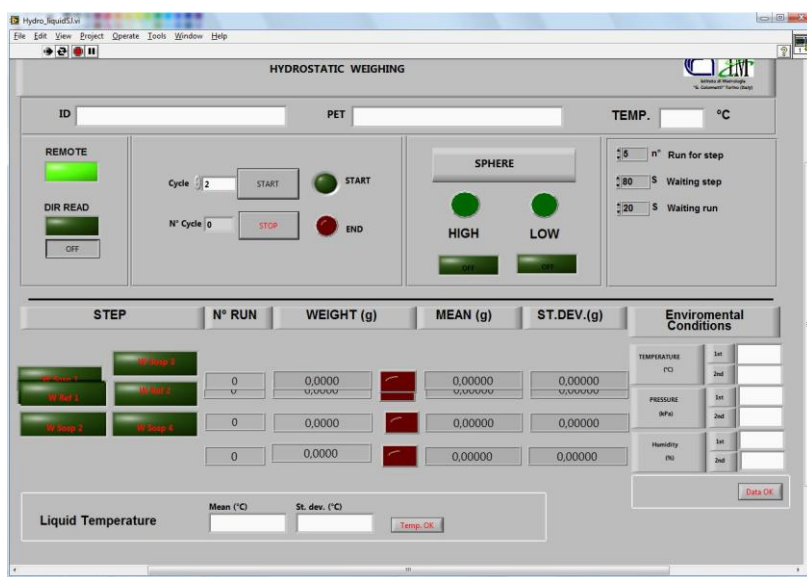


Figura 3. 8 – Menu do método de substituição do software de aquisição de dados e manipulação do elevador de suporte da esfera padrão

Neste método, tendo em conta que a massa da esfera indicada pela balança é um número decimal, e visto o conjunto de massas de referência não apresentar exatamente o mesmo valor, devem-se efetuar ensaios com o conjunto de massas equivalente à massa da esfera por majoração e por minoração. Efetuaram-se cinco ensaios de majoração e cinco de minoração, cada um destes com dois ciclos, repetindo todos os passos do método anterior. A majoração e a minoração diferem em 1 g.

Para a determinação da massa volúmica de outros líquidos que não a água, os parâmetros de volume e de massa da esfera utilizados são os valores obtidos pelos ensaios com a água. Deste modo não se efetuam os passos 2 a 6. No entanto, como será explicado posteriormente, para efeitos de cálculo, foram utilizados os parâmetros da esfera determinados pelo PTB.

Para a nova célula de medição, foi repetido todo o processo de pesagens utilizando água ultrapura a 20 °C, repetindo igualmente o método direto e de substituição.

Posteriormente efetuaram-se pesagens da esfera, desta vez imersa em tetracloretileno, utilizando apenas o método de substituição, para temperaturas de 5 °C, 20 °C e 60 °C, sendo os ensaios de 5 °C e de 60 °C realizados por majoração e o de 20 °C por minoração.

3.6. DENSÍMETRO DE TUBO VIBRANTE

A determinação da massa volúmica através do densímetro de tubo vibrante padrão do LPL-IPQ, DMA 5 000 da Anton Paar, permitiu a comparação dos valores de massa volúmica obtidos por este densímetro e pelo método de pesagem hidrostática (sistema absoluto) permitindo ainda um estudo mais aprofundado sobre a validade dos resultados obtidos. No entanto é necessário considerar que as amostras sofrem alterações aquando de todo o manuseamento o que poderá influenciar os resultados obtidos em ambos os métodos. Durante o manuseamento todos os cuidados são tomados para minimizar essas alterações do estado

da amostra, no entanto, nem sempre é possível conservar as amostras nas melhores condições.

Foram efetuadas medições da massa volúmica das amostras líquidas antes e após as suas utilizações no sistema absoluto, ou seja, foram retiradas pequenas amostras antes e após os ensaios para posterior análise e comparação de resultados provenientes da pesagem hidrostática e do densímetro de tubo vibrante, e também para concluir quanto à contaminação do líquido em ensaio. O método de determinação da massa volúmica das amostras de interesse no densímetro de tubo vibrante (DMA 5 000, Anton Paar), seguiu o procedimento técnico interno n.º 2111507503-02.

No decorrer dos ensaios, o densímetro de tubo vibrante foi sempre verificado antes da sua utilização e limpo após cada ensaio. Para realizar a sua verificação, analisa-se o resultado das medições do densímetro para o ar atmosférico e para a água ultrapura, para garantir a fiabilidade dos resultados. Os critérios de aceitação definidos para a massa volúmica foram: para o ar $\rho \leq 0,001200 \text{ g cm}^3$ [34]; e para a água $\rho = 0,998203 \pm 0,000010 \text{ g cm}^3$ [35].

IV. RESULTADOS

Como referido anteriormente, a presente tese visa validar o sistema absoluto de medição de massa volúmica de líquidos por pesagem hidrostática do LPL-IPQ devido à recente aquisição de uma célula de medição com características distintas da anteriormente utilizada e validada pela participação do LPL-IPQ em dois projetos da EURAMET.

A nova célula apresenta uma menor capacidade para a amostra, aproximadamente 1 l (figura 4.1 B) enquanto a célula antiga comporta aproximadamente 2 l (figura 4.1 A). Outra característica importante da nova célula é o facto de esta ser fechada em baixo apresentando uma base semiesférica (figura 4.1 B). Espera-se deste modo que esta célula apresente vantagens relativamente à anterior, uma vez que dada as suas características estruturais, visa diminuir a probabilidade de contaminações do líquido em análise com a água do banho termostático, o que constituía um grave problema na utilização da célula antiga. Outro aspeto positivo da composição da nova célula, em oposição à anteriormente utilizada, reside no facto de não necessitar da estrutura inferior de apoio de aço inoxidável. O facto de existirem dois tipos de materiais, com condutividades térmicas distintas, em contacto direto com o líquido em análise poderá levar à formação de gradientes de temperatura no interior da célula.



Figura 4. 1 - Células de medição; A: Antiga; B: Nova

4.1. PARÂMETROS DA ESFERA DE SILÍCIO

Abaixo apresentam-se, de forma resumida, os parâmetros da esfera determinados pelo LPL-IPQ com recurso à célula antiga e a água ultrapura. São ainda apresentados os parâmetros da esfera determinados pelo LMA-IPQ no ano de 2008 e pelo PTB no ano de 2012. São também comparados os valores obtidos no decorrer deste estudo com os valores determinados por essas entidades.

É necessário referir que o LPL-IPQ não é um laboratório primário nem na determinação da massa nem na determinação de volume ao contrário do LMA-IPQ e do PTB. Além disto, a calibração mais exata é feita por comparação, sendo que por pesagem hidrostática existem inúmeros fatores de influência significativa como as variações das condições ambientais ou

mesmo a falta de uniformidade da temperatura do líquido. Por esta razão, os valores de massa volúmica apresentados, são os valores determinados com base nos parâmetros da esfera determinados por calibração no PTB, visto ser a calibração mais recente realizada por um laboratório primário de massa e volume.

4.1.1. Determinação da massa da esfera

A determinação do valor da massa da esfera de silício (m_s) é fundamental para a determinação da massa volúmica do líquido em estudo. Deste modo efetuou-se um conjunto de pesagens alternadas entre a esfera e um conjunto de massas padrão de massa nominal equivalente à massa da esfera no ar. Na tabela 4.1 encontra-se o valor da massa volúmica do ar, determinado através da equação 2.29, e os respetivos valores da massa da esfera, cujo cálculo advém da equação 2.19.

Tabela 4. 1 - Massa volúmica do ar (ρ_{a1}) nos ensaios de determinação da massa da esfera no ar (m_s).

AR	$\rho_{a1} \pm U \text{ (g cm}^3\text{)}$
Pesagem no ar	$0,001201 \pm 1,0 \times 10^{-6} \text{ (} k = 2,05\text{)}$
Valor Médio da Massa $\pm \sigma \text{ (g)}$	
Suporte + massas de referência (A)	Suporte + esfera (B)
$244,60189 \pm 9,9 \times 10^{-5}$	$244,52950 \pm 9,3 \times 10^{-5}$
$\frac{(B + B) - (A + A)}{2} = -0,07234 \pm 1,02 \times 10^{-4}$	
$m_w \pm U \text{ (g)}$	$233,99998 \pm 3,5 \times 10^{-5} \text{ (} k = 2,00\text{)}$
$m_{c_{sa}} \pm U \text{ (g)}$	$233,92765 \pm 7,8 \times 10^{-4} \text{ (} k = 2,10\text{)}$
$m_{sa} \pm U \text{ (g)}$	$234,01308 \pm 5,0 \times 10^{-4} \text{ (} k = 2,06\text{)}$

Na tabela 4.2, estão representados os valores de massa da esfera determinados pelo LPL-IPQ, LMA-IPQ e pelo PTB, sendo estes também apresentados, com as respetivas incertezas expandidas, na figura 4.2.

Tabela 4. 2 - Valores de massa da esfera determinados no LPL-IPQ, LMA-IPQ e no PTB.

ESFERA	LPL-IPQ	LMA-IPQ	PTB
$m_{sa} \pm U \text{ (g)}$	$234,01308 \pm 5,0 \times 10^{-4} \text{ (} k = 2,06\text{)}$	$234,01361 \pm 1,3 \times 10^{-4} \text{ (} k = 2,00\text{)}$	$234,01350 \pm 1,5 \times 10^{-4} \text{ (} k = 2,00\text{)}$

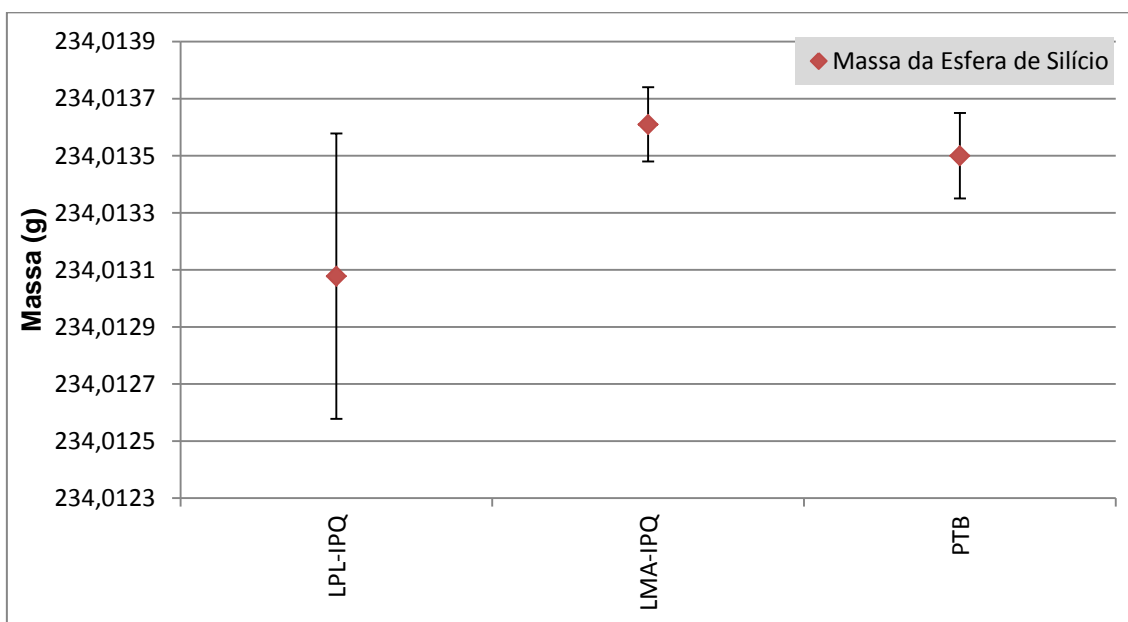


Figura 4. 2 - Valores da massa da esfera de silício e a sua incerteza expandida determinados pelo LPL-IPQ, LMA-IPQ e PTB.

Legenda: **LPL-IPQ**: Laboratório de Propriedade Líquidos do Instituto Português da Qualidade; **LMA-IPQ**: Laboratório de Massa do Instituto Português da Qualidade; **PTB**: Laboratório do *Physikalisch-Technische Bundesanstalt*. As barras verticais representam a incerteza expandida associada a cada valor de massa.

4.1.2. Determinação do volume da esfera

O volume da esfera (V_s) é a outra grandeza que é necessário conhecer para a utilização da esfera de silício como padrão de massa volúmica. Deste modo, através da equação 2.29, determinou-se o valor da massa volúmica do ar, para as pesagens da esfera no líquido. Foi ainda necessário saber o valor da massa volúmica do líquido utilizado como padrão de referência de massa volúmica. Neste caso foi utilizada água ultrapura tendo a sua massa volúmica sido determinada através da fórmula de Thiesen, equação 2.40, em função da temperatura. Outro parâmetro necessário nos cálculos foi a massa volúmica das massas padrão de referência, sendo este valor fornecido pelo certificado de calibração das massas.

Conforme descrito no ponto 3.5 do Método Experimental, foram utilizados três métodos: método direto, método de substituição por majoração e de substituição por minoração. O método de substituição deve-se ao facto da esfera de silício apresentar uma massa no líquido de 133,74126 g, não sendo possível obter o valor exato com massas padrão de referência.

O volume da esfera, à temperatura de ensaio foi determinado através da equação 2.21, tendo sido posteriormente convertido para a temperatura de 20 °C, pela equação 2.22 e ainda para as condições de referência, isto é, para temperatura de 20 °C e uma pressão atmosférica de 101325 Pa, para efeitos de comparação, pela equação 2.24. A tabela 4.3 apresenta estes resultados.

Tabela 4. 3 - Volume da esfera às condições de referência ($t_0 = 20\text{ °C}$ e $p_0 = 1013,25\text{ hPa}$) ($V_k t_0, p_0$) determinado pelo método direto, e pelo método de substituição por minoração ($W134\text{ g}$) e por majoração ($W133\text{ g}$).

ESFERA	$V_k t_0, p_0 \pm U\text{ (cm}^3\text{)}$
Método direto	$100,47334 \pm 8,6 \times 10^{-3}\text{ (}k = 1,98\text{)}$
Substituição $W134\text{ g}$	$100,47336 \pm 2,7 \times 10^{-2}\text{ (}k = 1,98\text{)}$
Substituição $W133\text{ g}$	$100,47347 \pm 1,7 \times 10^{-2}\text{ (}k = 1,98\text{)}$

Na tabela 4.4 são então representados os valores de volume da esfera determinados pelo LPL-IPQ, LMA-IPQ e pelo PTB.

Tabela 4. 4 - Valores de volume da esfera determinados no LPL-IPQ, LMA-IPQ e no PTB às condições de referência ($t_0 = 20\text{ °C}$ e $p_0 = 1013,25\text{ hPa}$)

ESFERA	LPL-IPQ	LMA-IPQ	PTB
$V_k t_0, p_0 \pm U\text{ (cm}^3\text{)}$	$100,47339 \pm 2,7 \times 10^{-2}\text{ (}k = 1,98\text{)}$	$100,47255 \pm 5,0 \times 10^{-4}\text{ (}k = 2,00\text{)}$	$100,47314 \pm 2,5 \times 10^{-4}\text{ (}k = 2,00\text{)}$

A figura 4.3 representa os valores do volume da esfera determinados pelos diferentes laboratórios, e as respetivas incertezas expandidas.

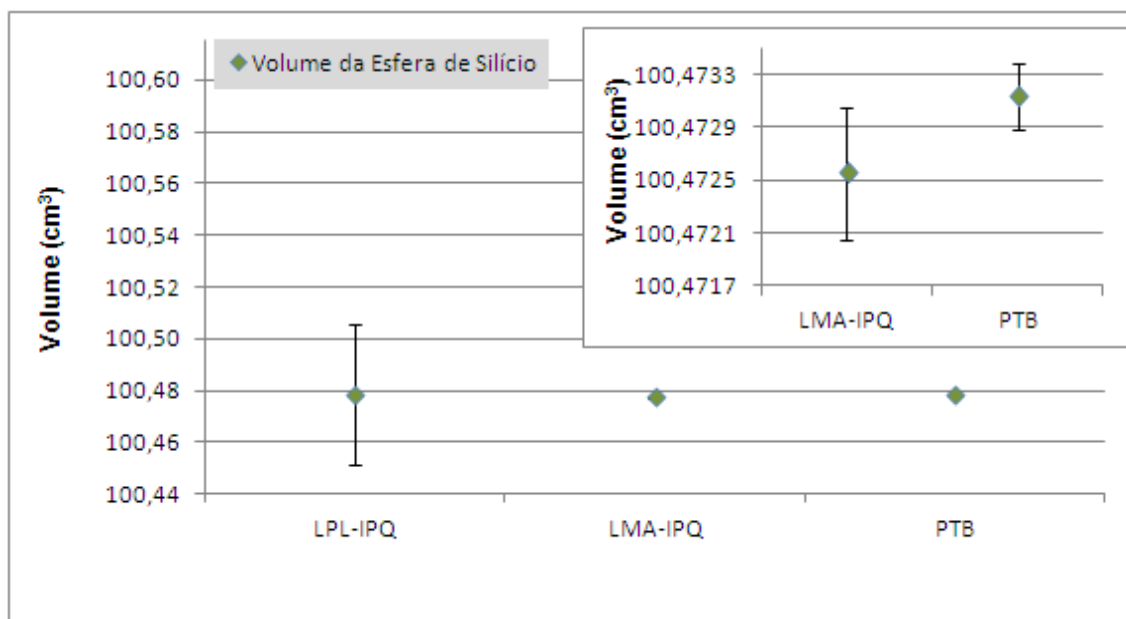


Figura 4. 3 - Valores do volume da esfera de silício e a sua incerteza associada determinados pelo LPL-IPQ, LMA-IPQ e pelo PTB.

Legenda: **LPL-IPQ**: Laboratório de Propriedades Líquidos do Instituto Português da Qualidade; **LMA-IPQ**: Laboratório de Massa do Instituto Português da Qualidade; **PTB**: Laboratório do *Physikalisch-Technische Bundesanstalt*. As barras verticais representam a incerteza expandida associada a cada valor de volume.

Nota: Visto as incertezas expandidas serem de ordem diferente, foram utilizadas duas escalas para melhor perceção das diferenças de valores

4.1.2.1. Massa Volúmica das massas de referência

Através do certificado de calibração das massas padrão de referência, calibradas pelo LMA-IPQ, tem-se que o valor médio da massa volúmica das massas padrão tem o valor de $8,00 \pm 140 \text{ g/cm}^3$ ($k = 2,00$).

4.1.2.2. Massa volúmica da água pela fórmula de Thiesen

O valor teórico para a massa volúmica da água à temperatura de ensaio foi determinada, pela equação 2.40, representativa da fórmula de Thiesen [35]. Na tabela 4.3 encontram-se sumarizados os valores da massa volúmica da água ultrapura para os três métodos utilizados.

Tabela 4. 5 - Massa volúmica da água a 20 °C calculada pela fórmula de Thiesen para a temperatura de ensaio.

ÁGUA ULTRAPURA	Massa volúmica a 20 °C, $\rho_L \pm U$ (kg/m ³)
Método direto	$998,2070 \pm 0,0017$ ($k = 2,01$)
Substituição W134 g	$998,2070 \pm 0,0018$ ($k = 2,06$)
Substituição W133 g	$998,2070 \pm 0,0018$ ($k = 2,07$)

4.1.2.3. Massa da esfera no líquido

A determinação do valor da massa da esfera no líquido é um passo importante na determinação do seu volume. Este valor de massa foi fornecido diretamente pela indicação da balança. No entanto, o valor de massa é de indicação, pelo que, para o método direto (MD), foi determinado o erro da balança para o valor 134 g. Com este erro, o valor indicado pela balança foi então corrigido. Para o método de substituição (MS), esta correção não é necessária, visto que o método de substituição consiste num conjunto de pesagens alternadas entre a esfera e um conjunto de massas de referência equivalente à massa da esfera no líquido, pelo que aquando da diferença, este erro é anulado. Na tabela 4.6 são apresentados os valores dessas correções e os valores da massa da esfera no líquido obtidos com os diferentes métodos. Note-se que para os valores de massa no método de substituição, a massa do suporte é contabilizada e por isso a massa da esfera e das massas de referência contam com valores superiores, sendo, no entanto, a massa do suporte anulada aquando do cálculo da diferença entre a massa da esfera e o valor das massas de referência.

Tabela 4. 6 - Massa da esfera no líquido na célula antiga para água ultrapura.

ESFERA	Método direto	ESFERA	Substituição – majoração $W134$ g	Substituição – minoração $W133$ g
Massa aparente da esfera (A) $\pm \sigma$ (g)	133,74101 $\pm 2,6 \times 10^{-4}$	Massa da esfera indicada pela balança (C) $\pm \sigma$ (g)	143,15067 $\pm 2,2 \times 10^{-4}$	143,15052 $\pm 1,4 \times 10^{-4}$
Erro da balança (B) $\pm \sigma$ (g)	0,00040 ± 0	Massa de referência indicada pela balança (D) $\pm \sigma$ (g)	143,40917 $\pm 1,75 \times 10^{-4}$	142,40912 $\pm 4,3 \times 10^{-5}$
Massa da esfera no líquido (A-B) $\pm U$ (g)	133,74061 $\pm 1,2 \times 10^{-4}$ ($k = 2,05$)	Esfera – referência (C-D=E) $\pm \sigma$ (g)	-0,25850 $\pm 1,2 \times 10^{-4}$	0,74140 $\pm 1,2 \times 10^{-4}$
		Massa de referência (F) $\pm U$ (g)	134,00000 $\pm 2,0 \times 10^{-5}$ ($k = 2,00$)	133,00000 $\pm 2,0 \times 10^{-5}$ ($k = 2,00$)
		Massa da esfera no líquido (F-E) $\pm U$ (g)	133,74150 $\pm 6,9 \times 10^{-5}$ ($k = 2,14$)	133,74140 $\pm 7,1 \times 10^{-5}$ ($k = 2,14$)

4.2. MASSA VOLÚMICA

A determinação da massa volúmica dos líquidos foi então efetuada pela metodologia de pesagem hidrostática e pela de densimetria de tubo vibrante. Nesta última, foram analisadas amostras de ambos os líquidos ensaiados, retiradas no início e no final dos ensaios, de ambas as células de medição, para se poder concluir quanto à contaminação do líquido pelo meio envolvente.

4.2.1. Determinação da massa volúmica da água

A) Pesagem hidrostática com a célula antiga

Com recurso à equação 2.23, tendo todos os parâmetros necessários ao cálculo, apresentados nas tabelas anteriores, foi então determinada a massa volúmica da água ultrapura utilizando os diferentes métodos. Na tabela 4.7, são então apresentados os valores da massa volúmica calculados com base nos parâmetros da esfera, massa e volume, determinados pelo PTB, e também a massa volúmica da água ultrapura determinada pelo densímetro de tubo vibrante. Esta massa volúmica da água foi ainda corrigida para as condições de referência ($t = 20$ °C e $p = 1013,25$ hPa), de acordo com a equação 2.25.

Tabela 4. 7 - Resumo dos resultados da massa volúmica da água ultrapura determinados por pesagem hidrostática com a célula antiga e por densimetria de tubo vibrante a 20 °C.

ÁGUA ULTRAPURA	Massa Volúmica ρ_L 20 °C, 1013, 15 hPa $\pm U$ (kg/m ³) *	
	Pesagem Hidrostática	Densimetria de tubo vibrante
Direto	998,2197 \pm 0,0058 (k = 2,00)	998,213 \pm 0,031 (k = 2,00)
Substituição W134 g	998,2095 \pm 0,0056 (k = 2,05)	
Substituição W133 g	998,2120 \pm 0,0056 (k = 2,05)	

* A massa volúmica da água foi determinada tendo em consideração o volume e a massa convencional determinados pelo PTB.

B) Determinação da massa volúmica da água - célula nova

Como referido anteriormente, o propósito deste estudo é a comparação dos resultados das medições obtidos com as duas células de medição existentes no LPL-IPQ. Assim a célula nova foi igualmente sujeita a este estudo, sendo que determinados parâmetros se mantêm inalteráveis, como a massa volúmica das massas de referência, descrita no ponto 4.1.2.1, e a massa da esfera no ar cujos parâmetros utilizados, foram os determinados pelo PTB, sendo estes descritos nas tabelas 4.2 e 4.4. A massa volúmica do ar na altura da pesagem da esfera no líquido, a massa da esfera no líquido e o volume da esfera, que varia com a temperatura do banho, foram então novamente calculados.

Após o novo cálculo dos parâmetros que se alteram, e utilizando os parâmetros inalteráveis, apresentados nas tabelas anteriores, temos então na tabela 4.8 os valores de massa volúmica da água determinados por pesagem hidrostática com a célula nova e ainda o resultado obtido com o densímetro de tubo vibrante.

Tabela 4. 8 - Resumo dos resultados da massa volúmica da água ultrapura determinados por pesagem hidrostática com a célula nova e por densimetria de tubo vibrante a 20 °C.

ÁGUA ULTRAPURA	Massa Volúmica ρ_L 20 °C, 1013, 15 hPa $\pm U$ (kg/m ³) *	
	Pesagem Hidrostática	Densimetria de tubo vibrante
Direto	998,2217 \pm 0,0058 (k = 2,04)	998,204 \pm 0,031 (k = 2,00)
Substituição W134 g	998,2173 \pm 0,0060 (k = 2,03)	
Substituição W133 g	998,2195 \pm 0,0058 (k = 2,05)	

*A massa volúmica da água foi determinada tendo em consideração o volume e a massa convencional determinados pelo PTB.

C) Comparação de resultados

A figura 4.4 apresenta os valores de massa volúmica da água ultrapura determinados por pesagem hidrostática em ambas as células de medição, antiga e nova, pelos três métodos, direto, substituição por majoração e por minoração, os valores determinados no densímetro de

tubo vibrante de amostras de água ultrapura retiradas de ambas as células, e ainda o valor teórico determinado pela fórmula de Thiesen. São ainda representadas as incertezas expandidas dos respetivos valores.

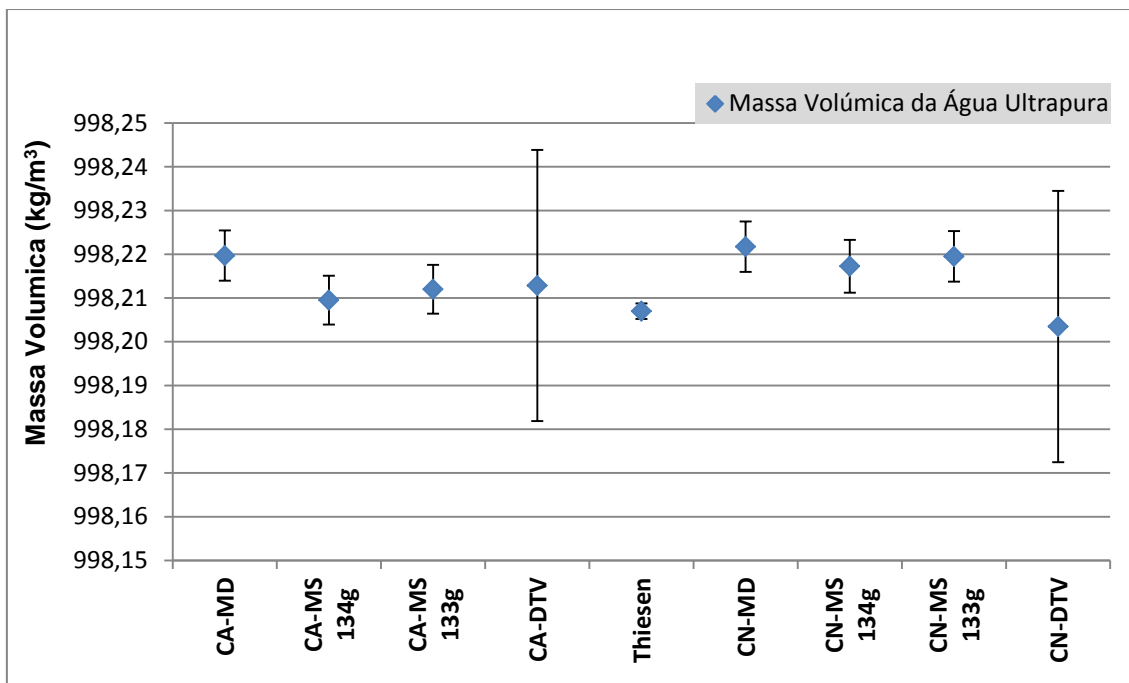


Figura 4. 4 - Massa volúmica da água ultrapura determinada pelo método de pesagem hidrostática (MD e MS) e por densimetria de tubo vibrante (DTV).

Legenda: **CA-MD**: Célula Antiga Método Direto; **CA-MS 134g**: Célula Antiga Método de Substituição 134g; **CA-MS 133g**: Célula Antiga Método de Substituição 133g; **CA-DTV**: Densímetro de Tubo Vibrante para Líquido na Célula Antiga*; **Thiesen**: Pela fórmula de Thiesen; **CN-MD**: Célula Nova Método Direto; **CN-MS 134g**: Célula Nova Método de Substituição 134g; **CN-MS 133g**: Célula Nova Método de Substituição 133g; **CN-DTV**: Densímetro de Tubo Vibrante para Líquido na Célula Nova*. As barras verticais representam a incerteza expandida associada a cada valor de massa volúmica determinado.

*Célula antiga e nova no DTV, indica os valores das amostras dos líquidos ensaiados no DTV retirados de ambas as células de medição. As barras verticais representam a incerteza expandida associada a cada valor de massa volúmica determinado.

4.2.2. Determinação da massa volúmica do tetracloroetileno

Para a célula nova foi também analisada a massa volúmica do tetracloroetileno, para posteriormente realizar uma análise relativamente aos valores obtidos com o densímetro de tubo vibrante. O método de substituição funciona de forma semelhante a uma comparação. Visto que uma comparação é um ensaio onde são comparadas duas grandezas de um corpo, no caso foi o da massa da esfera dentro do líquido, os erros inerentes, são muito menores que os erros assumidos no método direto, visto este último ser um método de pesagem direta, em que o valor obtido para a massa da esfera é o valor de indicação (corrigido posteriormente). É por isso importante referir que para estes ensaios apenas foi efetuado unicamente o método de substituição.

Para tal, este líquido foi analisado a diferentes temperaturas: a 20 °C por minoração, a 5 °C por majoração e 60 °C também por majoração. Como seria espetável, para cada uma dessas três temperaturas, a esfera no líquido apresenta uma massa diferente, visto que a

massa volúmica do líquido varia com a temperatura deste, uma vez que o seu volume varia com a temperatura. Como tal, foi determinado que se utilizaria um conjunto de massas de referência de 71 g, 69 g e 78 g, respetivamente para cada uma das temperaturas. Neste caso, os parâmetros da esfera continuam inalteráveis, que são os representados na tabela 4.2 e 4.4, tal como a massa volúmica das massas de referência, referenciada no ponto 4.1.2.1. Mais uma vez, foi necessário calcular a massa volúmica do ar na altura da pesagem da esfera no líquido, da massa da esfera no líquido e do volume da esfera, que varia com a temperatura do banho.

Na tabela 4.9 são então sumarizados os valores de massa volúmica do tetracloroetileno determinados por pesagem hidrostática, pelo método de substituição na célula nova, e por densimetria de tubo vibrante, às diferentes temperaturas de ensaio. Também os valores obtidos por análise no densímetro de tubo vibrante são considerados. É importante referir que os valores foram convertidos para as condições de referência, sendo que no caso da temperatura de 20°C as condições de referência mantêm-se iguais, $t_0 = 20\text{ °C}$ e $p = 1013,25\text{ hPa}$, no entanto, embora para as temperaturas 5 °C e 60 °C, a pressão de referência se mantenha, a temperatura de referência passa então a ser $t_0 = 5\text{ °C}$ e $t_0 = 60\text{ °C}$, respetivamente.

Tabela 4. 9 - Resumo dos resultados da massa volúmica do tetracloroetileno determinados por pesagem hidrostática pelo método de substituição na célula nova e por densimetria de tubo vibrante a 5 °C, 20 °C e a 60 °C.

TETRACLOROETILENO	Massa Volúmica, $\rho_L, t_0, p_0 \pm U \text{ (kg/m}^3\text{)}^*$		
	Pesagem Hidrostática		Densimetria de tubo vibrante
5 °C	Substituição W69 g	$1647,485 \pm 0,014$ ($k = 2,09$)	$1647,401 \pm 0,031$ ($k = 2,00$)
20 °C	Substituição W71 g	$1622,432 \pm 0,015$ ($k = 2,01$)	$1622,623 \pm 0,031$ ($k = 2,00$)
60 °C	Substituição W78 g	$1555,400 \pm 0,020$ ($k = 2,07$)	$1555,445 \pm 0,031$ ($k = 2,00$)

*A massa volúmica da água foi determinada tendo em consideração o volume e a massa convencional determinados pelo PTB.

As figuras 4.5, 4.6 e 4.7 representam então os valores de massa volúmica do tetracloroetileno, a 5 °C, 20 °C e 60 °C, respetivamente, determinados pelas metodologias de pesagem hidrostática e de densimetria de tubo vibrante, bem como as suas incertezas expandidas.

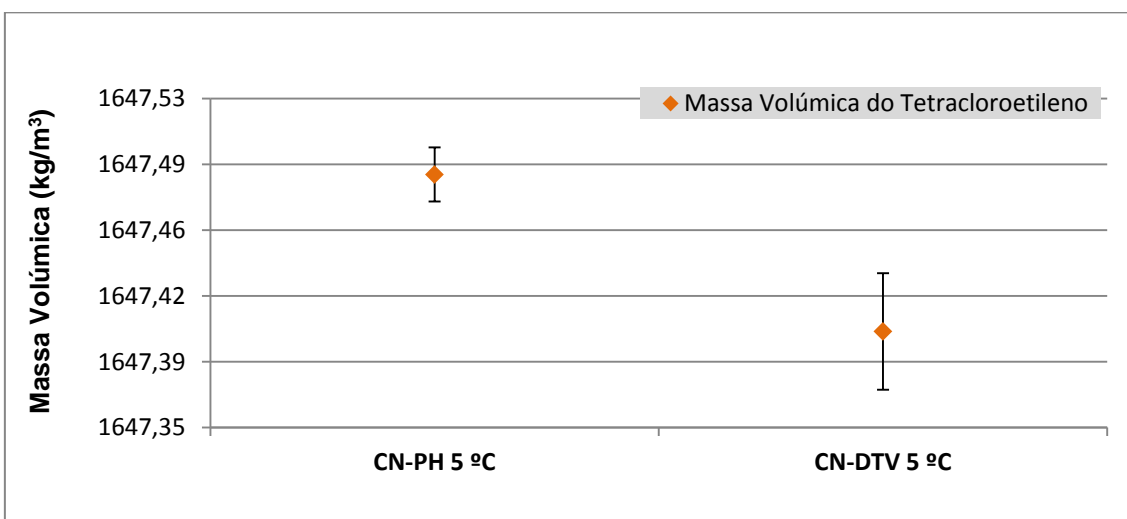


Figura 4. 5 - Massa volúmica do tetracloroetileno a 5 °C determinada pelo método de pesagem hidrostática (PH), na célula nova, e por densimetria de tubo vibrante (DTV).

Legenda: **CN-PH 5 °C** – Célula Nova na Pesagem Hidrostática a 5 °C; **CN-DTV 5 °C** – Célula Nova no Densímetro de Tubo Vibrante a 5 °C*; *Célula nova no DTV, indica os valores das amostras dos líquidos ensaiados no DTV retirados de ambas as células de medição. As barras verticais representam a incerteza expandida associada a cada valor de massa volúmica determinado.

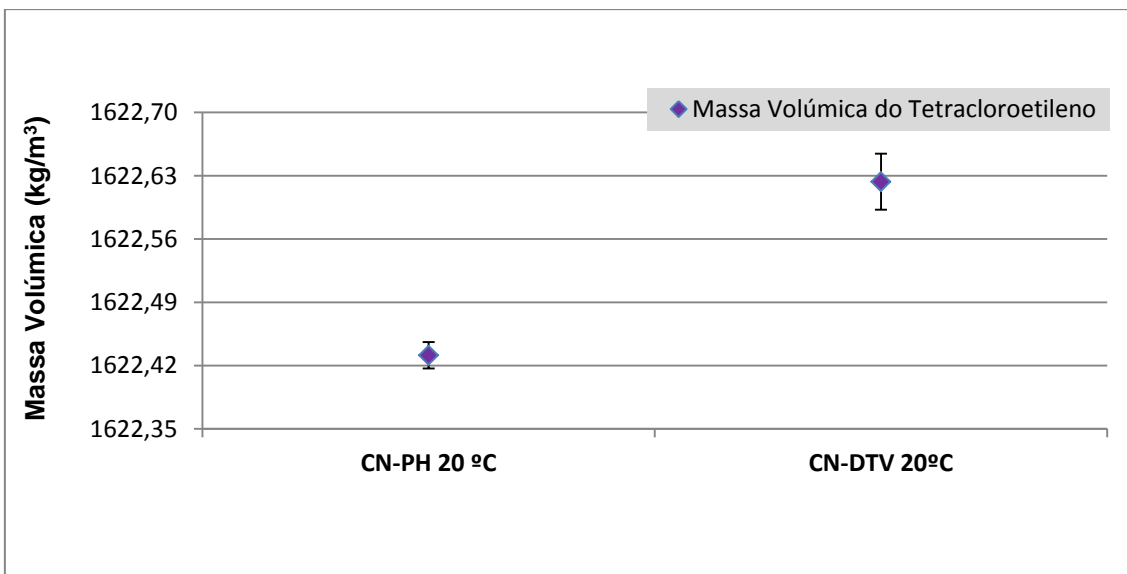


Figura 4. 6 - Massa volúmica do tetracloroetileno a 20°C determinada pelo método de pesagem hidrostática (PH) e por densimetria de tubo vibrante (DTV).

Legenda: **CN-PH 20 °C** – Célula Nova na Pesagem Hidrostática a 20 °C; **CN-DTV 20 °C** – Célula Nova no Densímetro de Tubo Vibrante a 20 °C*. As barras verticais representam a incerteza expandida associada a cada valor de massa volúmica determinado.

*Célula nova no DTV, indica os valores das amostras dos líquidos ensaiados no DTV retirados de ambas as células de medição.

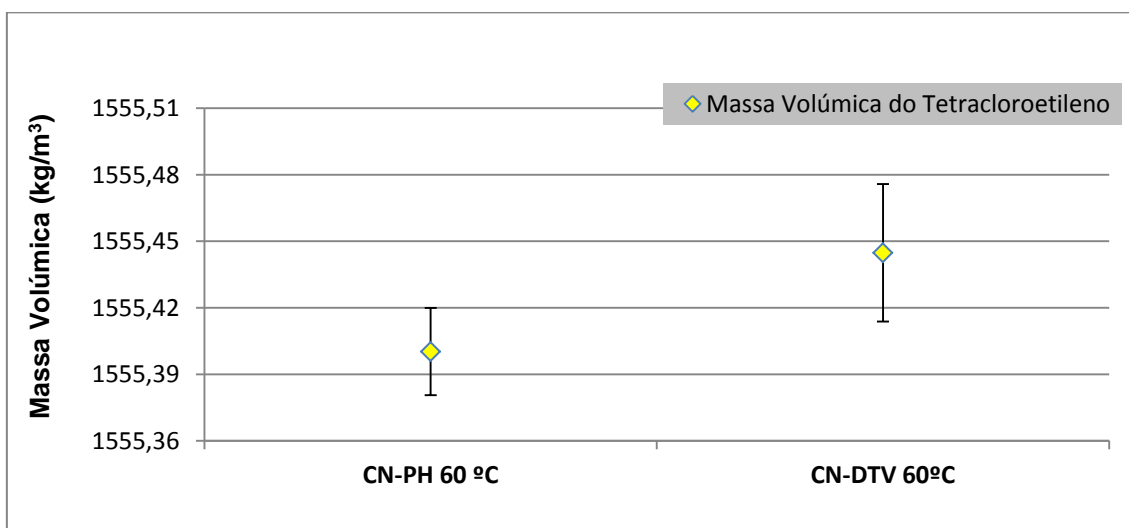


Figura 4. 7 - Massa volúmica do tetracloroetileno a 60 °C determinada pelo método de pesagem hidrostática (PH) e por densimetria de tubo vibrante (DTV).

Legenda: **CN-PH 60 °C** – Célula Nova na Pesagem Hidrostática a 60 °C; **CN-DTV 60 °C** – Célula Nova no Densímetro de Tubo Vibrante a 60 °C*. As barras verticais representam a incerteza expandida associada a cada valor de massa volúmica determinado.

*Célula antiga e nova no DTV, indica os valores das amostras dos líquidos ensaiados no DTV retirados de ambas as células de medição.

Com o objetivo de uma melhor perceção das variações de massa volúmica, e para avaliação da consistência de resultados, a tabela 4.10 apresenta a diferença entre o valor determinado pela metodologia de pesagem hidrostática e de densimetria de tubo vibrante. Os resultados são representados nesta tabela em (kg/m^3) para que se possam comparar melhor os valores.

Tabela 4. 10 - Resumo dos resultados obtidos por pesagem hidrostática e por densimetria de tubo vibrante.

	Método	Massa Volúmica, $\rho_L \ t_0, p_0 \pm U$ (kg/m ³)*		Diferença* (kg/m ³)
		Pesagem hidrostática	Densimetria de tubo vibrante	
Célula antiga (Água ultrapura)	Direto	998,2197 \pm 0,0058 (k = 2,00)	998,213 \pm 0,031 (k = 2,00)	0,007
	Substituição W134 g	998,2095 \pm 0,0056 (k = 2,05)		-0,003
	Substituição W133 g	998,2120 \pm 0,0056 (k = 2,05)		-0,001
Célula nova (Água ultrapura)	Direto	998,2217 \pm 0,0058 (k = 2,04)	998,204 \pm 0,031 (k = 2,00)	0,018
	Substituição W134 g	998,2173 \pm 0,0060 (k = 2,03)		0,014
	Substituição W133 g	998,2195 \pm 0,0058 (k = 2,05)		0,016
Célula nova (Tetracloroetileno)	Substituição W69 g (5 °C)	1647,485 \pm 0,014 (k = 2,09)	1647,401 \pm 0,031 (k = 2,00)	0,084
	Substituição W71 g (20 °C)	1622,432 \pm 0,015 (k = 2,01)	1622,623 \pm 0,031 (k = 2,00)	-0,192
	Substituição W78 g (60 °C)	1555,400 \pm 0,020 (k = 2,07)	1555,445 \pm 0,031 (k = 2,00)	-0,045

*Diferença entre o valor determinado pela metodologia de pesagem hidrostática e de densimetria de tubo vibrante.

V. DISCUSSÃO DE RESULTADOS

5.1. PARÂMETROS DA ESFERA DE SILÍCIO

A) Massa

Analisando os resultados apresentado na tabela 4.2 e a figura 4.2, podemos concluir que a determinação da grandeza massa da esfera revelou incertezas expandidas da mesma ordem de grandeza, sendo a incerteza da determinação no LPL-IPQ cerca de 5 x superior, englobando as incertezas obtidas pelos outros laboratórios. Estes desvios poderão ser justificados devido aos diferentes métodos de determinação de massa utilizados. Enquanto no LPL-IPQ este é manual nos outros laboratórios utiliza-se mecanismos automatizados que permitem minimizar os efeitos da excentricidade na altura da pesagem. É expectável que os valores dos laboratórios primários de massa do IPQ e do PTB apresentem valores comparáveis, dada a semelhança da metodologia de determinação desta grandeza. É importante considerar o espaçamento temporal das calibrações, pois a este nível, uma pequena alteração nas condições de esfericidade ou polimento da esfera, podem justificar as diferenças dos valores de massa obtidos nas calibrações. Assim, este resultado fundamenta a escolha da utilização do valor de massa determinado pelo PTB.

B) Volume

Na análise comparativa dos resultados do volume da esfera de silício (tabela 4.4 e figura 4.3), é importante ter em consideração o espaçamento temporal dos resultados obtidos, pelas mesmas razões referidas para a grandeza de massa do corpo. Deste modo, a determinação do LPL-IPQ e do PTB distam de aproximadamente 6 meses, enquanto a determinação do LMA-IPQ tem aproximadamente 4 anos.

Analisando os valores de volume da esfera para às condições de referência, verificou-se que a incerteza expandida obtida pelo LPL-IPQ é superior às incertezas dos laboratórios LMA-IPQ e PTB, sendo que a incerteza obtida pelo LPL-IPQ engloba as duas últimas. Isto acontece pelas mesmas razões que para a massa, isto é, a metodologia utilizada para este fim, é menos exata que a utilizada pelo LMA-IPQ e pelo PTB.

5.2. MASSA VOLÚMICA DE LÍQUIDOS

A) Água ultrapura

O objetivo principal para a mudança de célula de medição da massa volúmica de líquidos residiu em dois aspetos principais. O primeiro, a **diminuição do volume de líquido** necessário para a análise, uma vez que a célula antiga necessita de cerca de 2 l de líquido

enquanto, a célula nova comporta apenas 1 l. Esta diminuição reduz a quantidade necessária ao ensaio, que por diversos motivos, por exemplo económicos, de fiabilidade ou celeridade de estabilização da temperatura do líquido, ou ainda limitativos em quantidade de líquido em análise, se torna vantajosa em relação à primeira. O segundo aspeto reside na **diminuição de probabilidade da contaminação do líquido** em análise por infiltrações do líquido do banho termorregulado. A célula antiga é composta por duas aberturas, no topo e no fundo, que, apesar de devidamente isoladas, com o tempo e desgaste de utilização, podem originar infiltrações dificilmente detetáveis, originando uma alteração dos valores de massa volúmica que serão inexatos ou incorretos.

Deste modo a validação desta nova célula foi efetuada por comparação dos resultados da medição da massa volúmica da água, a 20 °C, pelos três diferentes métodos (direto, substituição por minoração e substituição por majoração) na célula primária previamente validada em comparações internacionais. Dos resultados obtidos e apresentados na figura 4.4, verificou-se uma coerência nos valores obtidos de massa volúmica da água ultrapura, assim como das suas incertezas, sendo estas da mesma ordem de grandeza.

B) Tetracloroetileno

Quando comparados os valores de massa volúmica do tetracloroetileno, pela tabela 4.9 e pelas figuras 4.5, 4.6 e 4.7, contabilizando as suas incertezas, é notável um desvio nos valores obtidos pela metodologia de pesagem hidrostática e pela de densimetria de tubo vibrante. Esta discrepância poderá ser justificada com o fato de o tetracloroetileno possuir um valor de viscosidade superior, aproximadamente 1,1384 mPa.s a 20 °C, face ao da água, 1 mPa.s. Considerando que o princípio utilizado para a medição de massa volúmica de líquidos pelo densímetro de tubo vibrante (oscilatória) é influenciável por este parâmetro do líquido, seria expectável que quando o líquido é sujeito a temperaturas mais baixas, este aumente a sua viscosidade, e por isso a sua massa volúmica seja influenciada. Quando o inverso acontece, isto é, sujeitar o líquido a temperaturas mais elevadas, a sua viscosidade deve diminuir.

Analisando então as figuras 4.5, 4.6 e 4.7 é notável a ocorrência deste fenómeno, isto é, a massa volúmica do tetracloroetileno a 5 °C, figura 4.5, é superior. A esta temperatura o valor na metodologia de densimetria de tubo vibrante é menos exato devido à sua viscosidade ser superior. A 20 °C, figura 4.6, a sua viscosidade é menor e por isso apresenta um valor de massa volúmica também menor. A 60 °C, figura 4.7, a sua viscosidade é ainda menor, pois a sua massa volúmica também é menor, sendo que a esta temperatura o valor de massa volúmica, pela densimetria de tubo vibrante, é ainda mais exato e compatível metrologicamente com a metodologia de pesagem hidrostática, pois o movimento oscilatório não é tao influenciado pela grandeza de viscosidade do líquido, fato comprovado pelas incertezas expandidas de ambos os valores.

Considerando as duas metodologias utilizadas, e tendo ainda em conta a descrição anterior, é possível notar alguma incoerência quanto às incertezas dos valores obtidos. Isto poderá ser justificado pelo fato de a temperatura do líquido à temperatura alvo de 20 °C se encontrar acima desta, o que influencia o volume da esfera, influenciando, por sua vez, a massa volúmica do líquido, que apesar de todas as correções feitas, não deixa de ser influenciável por este fator. No entanto nota-se até que o valor obtido pela metodologia de pesagem hidrostática se encontra mais próximo do valor teórico de massa volúmica do tetracloroetileno a 20 °C, 1621 kg m³, podendo assim validar e comprovar a maior exatidão desta metodologia.

Após a análise dos resultados verificou-se que a incerteza obtida para a medição da massa volúmica do tetracloroetileno é sistematicamente cerca de 10 x superior à obtida nos ensaios com a água ultrapura (tabela 4.10). Este fato poder-se-á dever ao facto do

tetracloroetileno possuir um maior coeficiente de expansão térmico sofrendo assim maior influência com pequenas variações de temperatura.

C) Observações

Relativamente à comparação dos resultados obtidos por ambas as metodologias de medição de massa volúmica verificou-se que para a água os valores de massa volúmica são comparáveis, ou seja, as diferenças encontradas estão dentro da incerteza obtida com o densímetro de tubo vibrante. Na análise do tetracloroetileno, o mesmo não foi verificado sendo que todas as diferenças são significativas. Postulamos que estes resultados se deverão a desvios de temperatura do densímetro de tubo vibrante. Mais uma vez este efeito é mais sentido na amostra de tetracloroetileno dada ao seu elevado coeficiente de expansão térmico.

Em traços gerais, podemos concluir que o método de substituição, quer por majoração quer por minoração, deverá ser considerado o método de eleição para a realização da metodologia de pesagem hidrostática, dada a sua garantia de rastreabilidade aos padrões de massa. Por esta razão foram efetuados os ensaios para o tetracloroetileno, utilizando este método.

5.3. NA PERSPETIVA DE TRABALHOS FUTUROS

Durante todo o processo experimental, foram encontrados alguns detalhes que deverão ser tomados em consideração durante a execução de trabalhos futuros, os quais se enumeram:

- Melhoria do programa de aquisição de dados, visto este bloquear sem motivo aparente, o que ao prolongar os ensaios por vários dias, aumentou as variações das condições ambientais;
- O fio de suspensão, por ser de aço inoxidável com características inelásticas, é de difícil manuseamento. Este fato levou a que se desenrolasse algumas vezes do suporte, criando um desvio no seu comprimento, o que originou a necessidade de vários ajustes que podem influenciar os resultados. O seu manuseamento deverá ser muito cuidadoso pois qualquer contaminação ou alteração da sua massa influencia os resultados obtidos pela balança. O fato de a balança se encontrar exatamente por cima do banho, a temperaturas mais elevadas, origina correntes de convecção de ar quente que ao incidirem na balança, condicionam a estabilidade dos valores de indicação, pelo que poderá ser criada uma solução para este efeito;
- Aquando dos ensaios no método de substituição, as massas padrão de referência devem ser colocadas o mais aproximadamente possível, quer entre si, quer no local onde são colocadas entre ensaios, minorando assim os erros devidos à excentricidade da balança;
- O volume do líquido ensaiado deve ser frequentemente analisado, pois no decorrer dos ensaios, o líquido vai evaporando, pelo que o seu volume não é constante. Também o volume do líquido do banho termorregulado deve ser controlado, para que a temperatura se mantenha o mais uniforme possível entre ensaios;
- Recomenda-se a utilização de pelo menos, mais um termómetro de resistência de platina de forma a abranger uma maior área de líquido obtendo uma indicação mais exata da temperatura do líquido;
- O manuseamento da água ensaiada deverá ser muito cuidadoso para evitar o arejamento da mesma, minimizando a influência do ar dissolvido na sua massa volúmica;

- Recomenda-se o desarejamento do tetracloroetileno de modo a evitar a sua contaminação com ar dissolvido.

VI. CONCLUSÕES

Findo o trabalho proposto, é possível concluir que a metrologia desempenha um papel fundamental na organização e funcionamento de qualquer setor industrial. Com a preocupação e cuidados cada vez maiores nos processos de fabrico e manutenção, é importante serem determinados os erros previamente evitando assim a rejeição tardia de serviços e produtos acabados.

A metrologia, como ciência da medição, desempenha um forte papel em qualquer setor industrial. No setor da metalomecânica, a fidelidade e exatidão com que os processos são efetuados é crucial, visto que aquando de uma boa supervisão e planeamento, é possível evitar erros e desperdícios, que podem ser de graves consequências.

Os serviços de metrologia desempenhados no Instituto Português da Qualidade, são solicitados por inúmeras empresas, nacionais e internacionais, sendo que este organismo participa em comparações internacionais de forma a garantir que os serviços prestados estão equiparados a nível internacional.

A medição de massa volúmica é um parâmetro importante, pois é utilizado por inúmeros setores industriais, quer de fabrico, quer de transformação, e por isso é importante que o Laboratório de Propriedade de Líquidos esteja apto a desempenhar a sua função de laboratório primário para garantir o rigor e exatidão das medições efetuadas nas mais variadas empresas que solicitam os seus serviços.

A presente dissertação foi desenvolvida, no decorrer de um estágio no Laboratório de Propriedade de Líquidos do Instituto Português da Qualidade, com o objetivo de validar um sistema absoluto para a determinação da massa volúmica de líquidos, pelo que o objetivo foi alcançado com sucesso.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Decreto-Lei n.º 140/2004 de 8 de Junho
- [2] http://www.infoescola.com/administracao_/historia-da-qualidade/ (2012-03-12)
- [3] Relatório Anual de Atividades, IPQ 2006
- [4] Relatório Anual de Atividades, IPQ 2010
- [5] www.ipq.pt (2012-03-15)
- [6] Decreto-Lei n.º 4/2002 de 4 de Janeiro
- [7] www.ipac.pt (2012-03-15)
- [8] www.iapmei.pt (2012-03-15)
- [9] www.certif.pt (2012-03-15)
- [10] Preben, H. (2008), Metrology – In Short 3rd edition, July 2008, EUROMET
- [11] http://max.uma.pt/~a2137306/trabalhos/inovacao_qualidade.pdf (2012-03-17)
- [12] www.inmetro.gov.br (2012-03-18)
- [13] <http://www.ipq.pt/museu/index.htm> (2012-03-22)
- [14] Decreto Regulamentar n.º 56/91 de 14 de Outubro
- [15] [Http://www.saatchi-gallery.co.uk/museums/museum-profile//4499.html](http://www.saatchi-gallery.co.uk/museums/museum-profile//4499.html) (2012-03-27)
- [16] BIPM (2006), The International System of Units (SI), 8th edition, Sevres: BIPM
- [17] ISO 80 000-4:2006 (E) – “Quantities and units — Part 4: Mechanics”
- [18] [http://www.ipni.org.br/ppiweb/brazil.nsf/87cb8a98bf72572b8525693e0053ea70/4eac3d6afc6798af03257537007fac91/\\$FILE/Page19-22-124.pdf](http://www.ipni.org.br/ppiweb/brazil.nsf/87cb8a98bf72572b8525693e0053ea70/4eac3d6afc6798af03257537007fac91/$FILE/Page19-22-124.pdf) (2012-05-16)
- [19] Kochsiek, M. & Glaser, M. (2000), Comprehensive Mass Metrology, WILEY-VCH
- [20] <http://www.brasilecola.com/fisica/dilatacao-termica-calorimetria.htm> (2012-05-25)
- [21] http://pt.wikipedia.org/wiki/Dilata%C3%A7%C3%A3o_t%C3%A9rmica (2012-05-25)
- [22] Gupta, S. V., (2002) Practical Density Measurement and Hydrometry, Institute of Physics Publishing

- [23] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Compressibilidade> (2012-05-26)
- [24] A. Furtado (2011), “Densidade ou massa volúmica, eis a questão!”, Encontro “Metrologia na Educação e Ensino - MEdE”, Instituto Português da Qualidade, Caparica, Portugal
- [25] <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=3214> (2012-05-28)
- [26] A. Furtado, E. Batista, I. Spohr, E. Filipe (2009) “Measurement of density using oscillation-type density meters. Calibration, traceability and Uncertainties.” 14^{ème} Congrès International de Métrologie, Paris, France
- [27] Instituto Português da Qualidade (1996), Vocabulário Internacional de Metrologia, Termos Fundamentais e Gerais, 2a edição, Monte da Caparica, IPQ
- [28] Fujii, K. (2004), “Present state of the solid and liquid density standards”, *Metrologia*, Vol. 41, pp. S1-S15;
- [29] Fujii, K. (2006) “Precision density measurements of solid materials by hydrostatic weighing”, *Measurement Science and Technology*, Vol. 17, pp. 2551-2559
- [30] Technical Protocol for the EURAMET Project 1019 (21.04.2008)
- [31] Okaji, M. (1988), “Absolute thermal expansion measurements of single-crystal 300-1300 K with an interferometric dilatometer”, *Int.J. Thermophys.*, Vol. 9, pp. 1101-1109
- [32] Becerra, L.O. & Hernandez, I. (2006), “Evaluation of the air density uncertainty: the effect of the correlation of input quantities and higher order terms in the Taylor series expansion”, *Measurement Science and Technology*, Vol. 17, pp. 2545-2550
- [33] Becerra, L.O & Gonzalez, M. (2003) “Estimacion de la Incertidumbre en la determinacion de la densidad del Aire”, CENAM, Abril 2003;
- [34] Picard, A., Davis, R. S. & Fujii, K. (2008) “Revised formula for the density of moist air (CIPM-2007)”, Institute of Physics Publishing, *Metrologia* 45, pp. 149-155
- [35] Tanaka, M., Girard, G., Davis R., Peuto, A., Bignell N. (2001), “Recommended table for the density of water between 0 °C and 40 °C based on recent experimental reports”, *Metrologia*, Vol. 38, pp. 301-309;
- [36] Becerra, L.O. (1997), “Trazabilidad en la calibration de densidad”, Ing. Felix Pezet Sandoval, Centro Nacional de Metrologia, Division de Metrologia de Massa;
- [37] <http://en.wikipedia.org/wiki/Silicon> (2012-06-15)
- [38] Fujii, K. (2006) “Precision density measurements of solid materials by hydrostatic weighing”, *Measurement Science and Technology*, Vol. 17, pp. 2551-2559;
- [39] ISO, BIPM, IEC, IFCC, IUPAC, OIML, (1995), Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements, Corrected and Reprinted, 1995, ISO, Geneva
- [40] Rede Metrológica, RM 68 (2009) – Incerteza De Medição: Guia Prático Do Avaliador De Laboratórios (DOC 53)
- [41] Instituto Português da Qualidade (1998), Guia para a expressão da Incerteza de Medição nos Laboratórios de Calibração, 2a edição, Monte da Caparica, IPQ

[42] 2000, EURACHEM/CITAC. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. 2^a ed.

[43] ISO 3696;1987 (E) - "Water for analytical laboratory use – Specification test methods"

[44] Fevereiro de 2000, EA Guidelines on the Calibration of Temperature Block Calibrators",
EA-10/13

[45] Julho de 2007, EURAMET/cg-13/v.01, "Calibration of Temperature Block Calibrators",